

Synthese und Reaktionen
donorsubstituierter 1,2,3,-Triazine
Triazinio- und Pyridinio-vinamidiniumsalze

Rolf Zentgraf

Diss. München
1984



Synthese und Reaktionen donorsubstituierter 1,2,3-Triazine

- Triazinio- und Pyridinio-vinamidiniumsalze -

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Rolf Zentgraf

aus München

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung : 22. 2. 1984

Zur Beurteilung eingereicht: 26. 1. 1984

Die Vollendung dieses Buches ist der Zeit vom August 1933 bis
September 1934 zu verdanken. Ich verdanke diesem Buche die Möglichkeit
dieser ersten Darstellung.

Meine Frau, Dr. Maria Theresia

hatte mich, meine Arbeit und meine Gedanken an sie
beständig gehalten. Ich habe sie in jeder Hinsicht an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden.

Die erste Auflage ist erschienen. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden.

Meiner Familie

Meine Frau, Dr. Maria Theresia, hat mich in jeder Hinsicht
an mich gebunden. Ich habe sie an mich gebunden. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden.

Meine Frau, Dr. Maria Theresia, hat mich in jeder Hinsicht
an mich gebunden. Ich habe sie an mich gebunden. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden.

Die erste Auflage ist erschienen. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden.

Meine Frau, Dr. Maria Theresia, hat mich in jeder Hinsicht
an mich gebunden. Ich habe sie an mich gebunden. Ich habe sie an mich
gebunden. Ich habe sie an mich gebunden.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1979 bis November 1983 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge, das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit und das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Für viele anregende Diskussionen und die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis danke ich meinen Kollegen.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H.-U. Wagner für zahlreiche HMO-Berechnungen.

Danken möchte ich ferner A.Pfister, D.Neumaier, A.Braun, W.Kraus, A.Vass, C.Kragler, U.Oster, R.Herzner, I.Gundelach, M.Döring und M.Trägler für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums.

Für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren, ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, bedanke ich mich bei den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors.

Meinem Kollegen Rainer Guggenberger danke ich für sorgfältiges Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einführung und Aufgabenstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	10
1.	Versuche zur Synthese von 1,2,3-Triazin-4-onen	12
1.1.	Allgemeines und Syntheseplanung	12
1.2.	Synthese und Umsetzung von β -Aminoacrylsäure- amiden	12
1.3.	Synthese eines 1,2,3-Triazin-4-ons	16
1.3.1.	Syntheseplanung	16
1.3.2.	Synthese donorsubstituierter 1H-Pyrazole	17
1.3.2.1.	Allgemeines	17
1.3.2.2.	Synthese der 1H-Pyrazole <u>36</u> und <u>37</u>	19
1.3.3.	Synthese der 1-Aminopyrazole <u>44</u>	25
1.3.3.1.	Allgemeines	25
1.3.3.2.	Elektrophile Aminierung der 1H-Pyrazole	27
1.3.3.3.	Diskussion der Strukturen der 1-Aminopyrazole <u>44</u>	32
1.3.3.4.	Diskussion der Produktverteilung	36
1.3.4.	Synthese der 1,2,3-Triazine <u>54</u>	40
1.3.4.1.	Allgemeines	40
1.3.4.2.	Oxidation der 1-Aminopyrazole <u>44</u>	41
1.3.4.3.	Diskussion der spektroskopischen Daten der 1,2,3-Triazine <u>54</u>	45
1.3.4.4.	Diskussion des Bildungsmechanismus der 1,2,3-Triazine <u>54</u>	46
1.3.5.	Synthese des 3H-1,2,3-Triazin-4-ons <u>59</u>	47
1.3.5.1.	Allgemeines	47
1.3.5.2.	Reaktionen der 1,2,3-Triazine <u>54</u>	48

2.	Reaktionen von 1,2,3-Benzotriazinderivaten	51
2.1.	Allgemeines	51
2.2.	Alkylierung der 1,2,3-Benzotriazinone <u>20</u>	53
2.3.	Umsetzungen des 1,2,3-Benzotriaziniumsalzes <u>74</u>	59
3.	Elektronenreiche 1,2,3-Triazine und 1,2,3-Triaziniumsalze	63
3.1.	Allgemeines	63
3.2.	Reaktionen des Trichlor-1,2,3-triazins <u>7</u>	64
4.	Oxidation von 4,5,6-Trisdimethylamino-1,2,3-triazin (<u>6</u>) - Radikationen und CT-Komplexe	69
4.1.	Allgemeines	69
4.2.	7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ) als Oxidationsmittel	71
4.3.	Tetracyanethylen (TCNE) als Oxidationsmittel	76
4.4.	Iod als Oxidationsmittel	80
4.5.	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel	81
4.6.	4,6-Dinitro-benzofuroxan-1-oxid (DNBF) als Oxidationsmittel	82
5.	1,2,3-Triazinio- und Pyridinio-carbeniumionen	86
5.1.	Synthese und Reaktionen von 1-Onio-vinamidiniumsalzen	86
5.2.	1,3-Bis-onio-vinamidiniumsalze	103
5.2.1.	Synthese der Salze <u>132</u> und <u>133</u>	103
5.2.2.	Struktur der Vinamidiniumsalze <u>132</u> und <u>133</u>	106
5.2.3.	Elektronenspektren der Triaktionsalze <u>132</u> und <u>133</u>	109
5.2.4.	Synthese eines cyclischen polykationischen Vinamidiniumsalzes (<u>140</u>)	113

5.3.	Monopyridinio-cyclopropenyliumsalze	117
5.3.1.	Allgemeines	117
5.3.2.	Synthese der Pyridinio-cyclopropenylium- salze <u>146</u> , <u>147</u> und <u>148</u>	118
5.3.3.	Diskussion der Spektren der Cyclopropenylium- salze <u>146-148</u>	120
5.3.4.	Reaktionen des Salzes <u>146</u>	125
5.4.	Reaktionen von Tetrachlorcyclopropen (TCCP) mit Pyridinen und dem 1,2,3-Triazin <u>6</u>	127
5.4.1.	Allgemeines	127
5.4.2.	Synthese der Pyridiniumsalze <u>160</u>	128
5.4.3.	Synthese des 1,2,3-Triaziniumsalzes <u>165</u>	132
5.5.	Reaktion von Tetrachlorimidazol mit 4-Dimethyl- aminopyridin (<u>15</u>)	138
C.	Zusammenfassung	142
D.	Experimenteller Teil	152
E.	Literaturverzeichnis	182

A. Einführung und Aufgabenstellung

Die Chemie der 1,3,5- (1) und 1,2,4-Triazine (2) wird seit langem intensiv untersucht^{1,2}. Über Synthesen und Reaktionen von 1,2,3-Triazinen hingegen ist erst wenig bekannt¹. Den ersten monocyc-

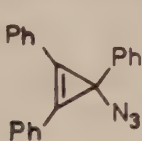


1

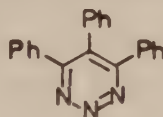


2

lischen Vertreter dieser Verbindungsklasse isolierte Chandross³; Triphenyl-1,2,3-triazin (4) bildet sich bei der Thermolyse von Azido-triphenyl-cyclopropen (3). Basierend auf dieser Reaktion sind

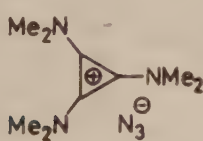


3

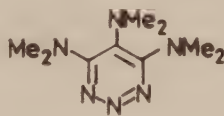


4

inzwischen einige alkyl-, aryl- und heterosubstituierte 1,2,3-Triazine synthetisiert worden. Die Vielfalt der Triazine, die auf diesem Weg hergestellt werden konnten, wurde nur durch die Zugänglichkeit entsprechender Cyclopropene und Cyclopropenylumsalze limitiert⁴⁻⁹. Jersak¹⁰ erhielt aus 5 Trisdimethylamino-1,2,3-triazin (6). 6 ist das erste heterosubstituierte und mit seinen drei



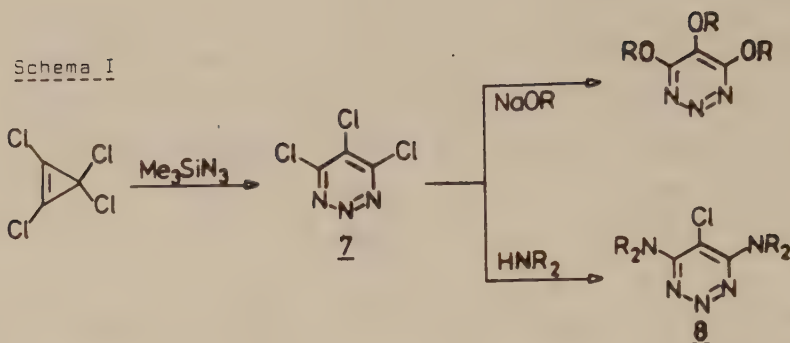
5



6

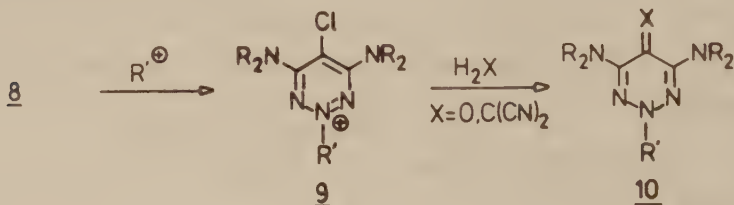
Donorgruppen auch das erste elektronenreiche 1,2,3-Triazin. Seine Reaktionen sind noch wenig untersucht. Weitere Donor-1,2,3-triazine konnte Schönafinger¹¹ aus Trichlor-1,2,3-triazin (7), das er durch Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen (TCCP) mit Trimethylazidosilan erhielt, synthetisieren. Schema I gibt die Synthese und zwei der typischen Reaktionen von 7 mit Nucleophilen wieder.

Schema I



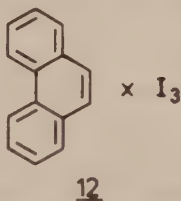
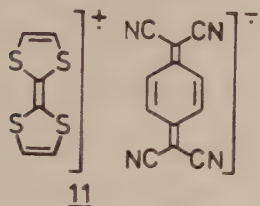
Elektronenreiche 1,2,3-Triazine werden von Elektrophilen nur am N-2 angegriffen¹², wobei die gelben bis roten 1,2,3-Triaziniumsalze **9**^{2,12,13} resultieren. Die Farbe dieser Verbindungen ist erstaunlich, wenn man die elektronisch ähnlichen Pyridiniumsalze¹⁴ zum Vergleich heranzieht, die in ihren Elektronenspektren meist Absorptionsmaxima unterhalb 300 nm aufweisen.

Bei der Hydrolyse der Salze **9** entstehen 2,5-Dihydro-1,2,3-triazine **10** ($\text{X}=\text{O}$), bei der Kondensation mit Malononitril die Verbindungen **10** ($\text{X}=\text{C}(\text{CN})_2$), deren rote Farbe den Merocyanincharakter dieser Substanzklasse dokumentiert¹³.



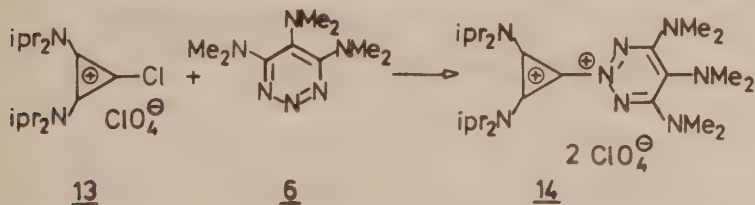
Seit den Arbeiten von Wieland¹⁵ und Weitz¹⁶ sind Radikationen ein wichtiger Bestandteil der organischen Chemie; in jüngster Zeit haben sie eine besondere Bedeutung als Zwischenprodukte bei Elektronentransferreaktionen und als eindimensionale Leiter¹⁷ bekommen. Stellvertretend für die große Anzahl der Verbindungsklassen sei der Radikationenkomplex **11**¹⁸ genannt, der durch seine hohe

Leitfähigkeit (1.47×10^4 (S)), besonders aber seine Supraleitfähigkeit bei tiefer Temperatur eine herausragende Stellung erlangt hat¹⁹. Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei elektrischer Leitfähigkeit ist ein nur partieller Ladungsübergang, also sind neben entsprechenden Neutralverbindungen auch CT-Komplexe in Betracht zu ziehen. Ein Beispiel für einen CT-Komplex mit nennenswerter Leit-



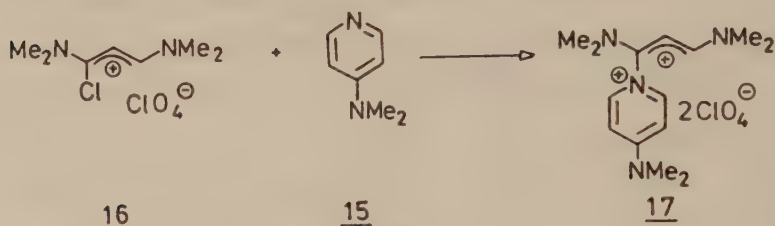
fähigkeit ist 12 (2×10^1 (S))¹⁷. Legt man diese Idee zugrunde, so liegt es nahe, aus elektronenreichen 1,2,3-Triazininen, wie z.B. 6, mit TCNQ oder anderen Oxidationsmitteln Radikalanionen- bzw. CT-Komplexe zu synthetisieren.

Einen weiteren interessanten Aspekt der Chemie der Donor-1,2,3-triazine eröffnete die Umsetzung von 6 mit einem Chlor-cyclopropenyliumsalz (13) zu dem Dikationsalz 14¹³. Bei 14 handelt es sich um ein acceptorsubstituiertes Cyclopropenyliumsystem; von diesem

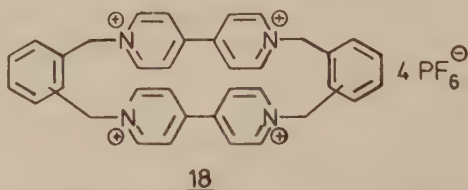


Verbindungstyp sind erst wenige Vertreter bekannt^{20,21}. In der elektronischen Verwandtschaft von 6 mit dem seit kurzem technisch zugänglichen 4-Dimethylaminopyridin (15) liegt die Chance, Salze wie 14 auch mit Pyridinen herzustellen. Ein Vorbild dafür ist Umsetzung von 15 mit dem Vinamidiniumsalz 16, die zu 17 führte²².

Die in der Bildung von 14 und 17 erkennbare Ähnlichkeit der Reaktionen von 13 und 16 kommt darin zum Ausdruck, daß sowohl 13 als auch 16 mit Triphenylphosphan Phosphoniumsalze ergaben^{20,22}. Der

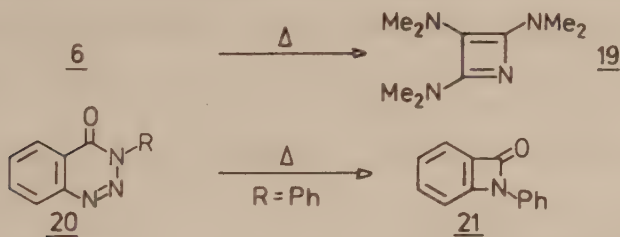


Pyridiniumrest muß als Elektronenacceptor die Ladung und damit die Reaktivität des Vinamidiniumsystems beeinflussen. Nach dem Allopolarisierungsprinzip erwartet man, daß Nucleophile diese Systeme bevorzugt am C-3 angreifen²⁴. Umgekehrt muß natürlich der Vinamidiniumrest auf die Reaktivität des Pyridiniumsystems wirken; das wäre dann von Bedeutung, wenn es gelingen würde 16 und ähnliche Verbindungen mit 4,4'-Bipyridyl umzusetzen. Aus dieser Reaktion würde ein neuer Typ von Viologen resultieren, die als mehrstufige Redoxsysteme von großer Bedeutung sind²³. Syntheseziele wären aber auch Phane mit Pyridinium- und Vinamidiniumeinheiten, die als Wirtmoleküle für Einschlußverbindungen, ähnlich den kürzlich beschriebenen Salzen 18²⁵, geeignet sein müßten.



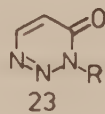
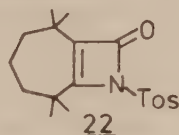
Über die bisher genannten Aspekte hinaus, kommen 1,2,3-Triazine auch als Vorstufen für Azacyclobutadiene in Frage. Es gelang z.B. aus 6 durch Blitzthermolyse das Azet 19¹⁰ zu synthetisieren, bzw.

aus 1,2,3-Benzotriazin Benzazet²⁶. Mit der gleichen Methodik erhielt Ege²⁷ aus 1,2,3-Benzotriazinon 20 (R=Ph) das Benzazetinon 21.

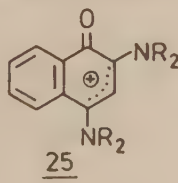
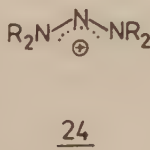
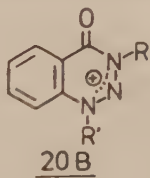
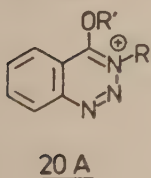


Henery-Logan²⁸ beschreibt die Synthese von 1,4-Diphenylazetin-2-on, allerdings wurden Einwände gegen dessen Struktur erhoben²⁷. Das einzige gesicherte, monocyclische Azetinon 22 stellte Krebs^{28c} kürzlich her.

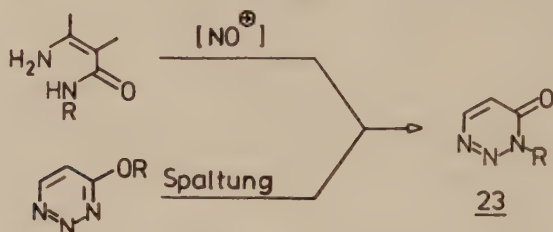
Da aber durch die Hydrolyse von 9 1,2,3-Triazinone (10) synthetisiert worden sind, eröffnet sich die Möglichkeit, auch aus diesen Verbindungen zu Azetinonen zu gelangen. 3H-1,2,3-Triazinone 23, die einen allgemeinen Zugang zu Azetinonen ermöglichen würden, sind bisher nicht beschrieben.



3H-1,2,3-Benzotriazinone 20 sind vor annähernd 100 Jahren hergestellt worden²⁹ und stellen die am besten untersuchten 1,2,3-Triazinderivate dar¹. Nicht erwähnt ist die Alkylierung von Benzotriazinonen (R≠H). Die möglichen Produkte wären 20A und 20B. Bei 20B handelt es sich um ein cyclisches Triazeniumsalz, analog zu 24³¹, bzw. um ein Aza-naphthochinon-iminiumsalz, analog zu 25³².

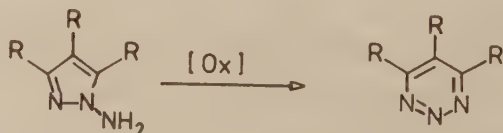


Die Kondensation von 2OA mit CH-Säuren könnte zu interessanten neuen Merocyaninsystemen führen. Die übliche Synthese der 1,2,3-Benzotriazinone aus Anthranilsäureamiden¹ bietet sich als Konzept für die Herstellung von 3H-1,2,3-Triazinonen 23 an. 23 müßte durch Nitrosierung von 8-Amino-acrylsäureamiden zugänglich sein. Ein weiterer Weg wäre die Etherspaltung von Alkoxy-1,2,3-triazinen.



Ein Vorbild für diese Reaktion ist die Bildung von Amiden aus Imid-säureestern³³ bzw. von Alkoholen aus Ethern³⁴. Monoheterosubstituierte 1,2,3-Triazine sind aber auf der Basis der Cyclopropenyl-liumsals nicht zu synthetisieren¹². Auch die Umsetzung von Diphe-nylazirin mit Diazomethan³⁵, die eine der wenigen Beispiele dar-stellt, unabhängig von Cyclopropenylumverbindungen, 1,2,3-Tria-zine herzustellen^{30,36}, beinhaltet kaum synthetisches Potential, da bisher keine donorsubstituierten Chlorazirine bekannt sind.

Ein Ausweg könnte in der Ringerweiterung von 1-Aminopyrazolen bestehen, da kürzlich die Synthese des 1,2,3-Triazingrundkörpers und einiger alkylsubstituierter 1,2,3-Triazine^{37,38} durch Oxida-tion von 1-Aminopyrazolen mit Bleitetraacetat bzw. Nickelperoxid gelang. Es sind jedoch erst wenige 1-Aminopyrazole mit Donorresten



bekannt^{39,40}. Sie wurden alle über mehrere Stufen ausgehend von Isoxazolen synthetisiert. Die elektrophile Aminierung von Donor-1H-pyrazolen ist nicht beschrieben. Auf diesem Weg sollten auch erstmals acceptorsubstituierte 1,2,3-Triazine herzustellen sein.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es,

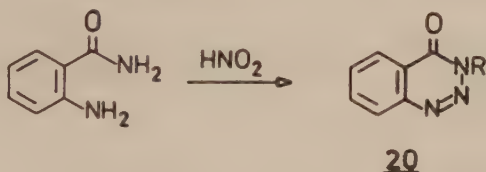
- eine Synthese von 3H-1,2,3-Triazinonen zu finden sowie die Alkylierung der 1,2,3-Benzotriazinone zu untersuchen;
- die Oxidation des 4,5,6-Tridimethylamino-1,2,3-triazins durchzuführen, um Radikalkationsalze oder CT-Komplexe zu erhalten;
- Vinamidinium- und verwandte Systeme mit kationischen Substituenten zu synthetisieren und den Einfluß der Onio-Reste auf die Ladungsverteilung und Reaktivität des Vinamidiniumgerüsts zu untersuchen.

B. Allgemeiner Teil

1. Versuche zur Synthese von 1,2,3-Triazin-4-onen

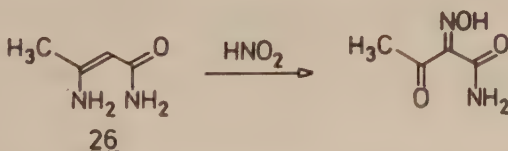
1.1. Allgemeines, Syntheseplanung

Als Modellreaktion für die Synthese der monocyclischen Triazinone 23 ist die einfache, in guten Ausbeuten verlaufende Nitrosierung von 2-Aminobenzamiden ²⁹ zu den 1,2,3-Benzotriazinonen 20 zu sehen (vgl. auch Literatur 1, S.17 ff).

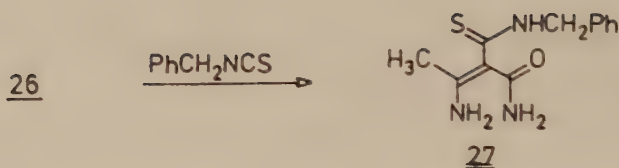


1.2. Synthese und Umsetzung von β -Aminoacrylsäureamiden

Das für die cyclisierende Nitrosierung notwendige Strukturelement der 2-Aminobenzamide ist in β -Aminoacrylsäureamiden wiederzufinden, wie in Schema II der Einleitung angedeutet wird. Besonders geeignet erschien das käufliche β -Aminocrotonsäureamid 26⁴¹, das mit C-1-Bausteinen glatt zu Pyrimidonen⁴² umgesetzt werden kann. Alle Nitrosierungsversuche von 26 führten jedoch nur zum bekannten 2-Oximinoacetessigsäureamid⁴³.



Statt einer N- hat also eine C-Nitrosierung stattgefunden. Um die α -Position zu blockieren, wurde 26 mit Benzylisothiocyanat zu 27 umgesetzt, da bekannt ist, daß die Reaktion von Enaminen mit Senfölen ausschließlich zu C-Acylierungsprodukten führt⁴⁴ (spektroskopische Daten von 27 s.Tab.1).

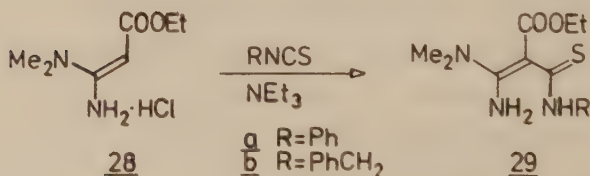


Tab. 1 Spektroskopische Daten von 27

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})
1.85(s, 3H, CH_3)	3230
4.81(d, $J=6$ Hz, 2H, CH_2Ph)	3180
6.24(bs, 2H, CONH_2)	3110
7.28(mc, 5H, Phenyl-H)	1655
7.79(bs, 2H, CONH_2)	
10.22(bs, 1H, CSNHR)	

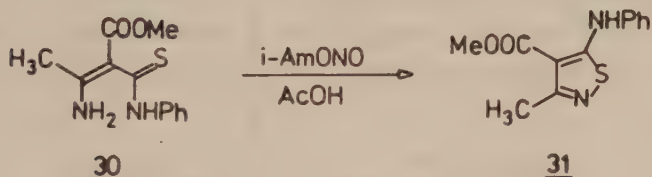
Die Umsetzung von 27 mit salpetriger Säure führte aber nur zu nicht auftrennbaren Produktgemischen.

Ein weiterer Weg zu potentiell brauchbaren Edukten ist die Acylierung von Ketenaminalen mit Senfölen⁴⁴, in Analogie zu der von β -Aminocrotonsäureestern und Keten-O,N-acetalen⁴⁵. Bei der Zugabe von 28⁴⁶ zu einer Lösung des Isothiocyanats und Triethylamin in Methylenchlorid entstehen in sehr guter Ausbeute die Thioamide 29 (spektroskopische Daten s. Tab. 2).



Die Nitrosierung von 29a und 29b ergab aber wieder nur Produktgemische.

Bei der Umsetzung des bekannten Thioamids 30⁴⁷ mit Isoamylnitrit und Eisessig in Chloroform⁴⁸ wird das 5-Aminoisothiazol 31 erhalten (spektroskopische Daten s.Tab.2).



Statt der Diazotierung ist also eine dehydrierende Cyclisierung eingetreten. 5-Aminoisothiazole hat Goerdeler⁴⁴ bei der Reaktion ähnlicher Thioamide mit Brom erhalten. Die spektroskopische Daten stehen in Einklang mit denen der bereits bekannten Isothiazole.

Tab.2 Spektroskopische Daten von 29 und 31

Verb.	¹ H-NMR(DMSO-d ₆) δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm ⁻¹)
<u>29a</u>	1.23(t, J=7 Hz, 3H, OCH ₂ CH ₃) 3.23(s, 6H, NCH ₃) 4.03(q, J=7 Hz, 2H, OCH ₂ CH ₃) 7.13(mc, 5H, Phenyl-H) 7.73(mc, 5H, Phenyl-H) 8.00(bs, 2H, NH ₂) 11.93(bs, 1H, CSNHR)	3330 3180 1640

Fortsetzung Tab.2

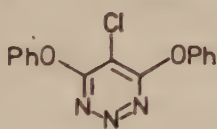
Verb.	$^1\text{H-NMR(DMSO-d}_6\text{)}$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)
<u>29b</u>	1.13(t, J=7 Hz, 3H, OCH_2CH_3) 3.13(s, 6H, NCH_3) 4.00(q, J=7 Hz, 2H, OCH_2CH_3) 4.87(d, J=6 Hz, 2H, CH_2Ph) 7.27(mc, 5H, Phenyl-H) 7.77(bs, 2H, NH_2) 10.27(bs, 1H, CSNHR)	3290 3135 1645 1625 1595
<u>31</u>	2.57(s, 3H, COCH_3) 3.90(s, 3H, OCH_3) 7.21(mc, 5H, Phenyl-H) 10.21(bs, 1H, NH)	3300 1675 1615 1575

Die Synthese der 1,2,3-Triazinone 23 scheint demnach auf diesem Weg nicht realisierbar zu sein.

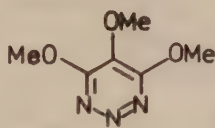
1.3. Synthese eines 1,2,3-Triazin-4-ons

1.3.1. Syntheseplanung

Ein anderer denkbarer Weg zu den 1,2,3-Triazinonen 23 sollte die Spaltung alkoxy- und/oder aryloxysubstituierter 1,2,3-Triazine sein. Durch die Arbeiten von Schönafinger sind solche Triazine leicht zugänglich^{11,49}. Ausgehend vom Trichlortriazin 7 konnte er, wie in Schema I bereits skizziert, zahlreiche heterosubstituierte 1,2,3-Triazine herstellen. Die Verbindungen 32



32

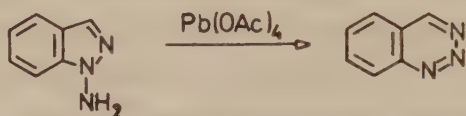


33

und 33 erschienen für die Synthese von 23 als besonders aussichtsreich. Die Umsetzungen von 32 und 33 mit Bromwasserstoff in Eisessig⁵⁰ oder mit Trimethylchlorsilan/Natriumiodid in Acetonitril⁵¹⁻⁵³ führten jedoch nur zu Zersetzungsprodukten. Mit Trimethyliodsilan lassen sich z.B. 2,4-Dialkoxypyrimidine zu Uracilen entalkylieren⁵⁴, eine Reaktion, die unter den üblichen sauren Bedingungen nicht gelingt. Ein Grund für den komplexen Verlauf der Reaktionen von 32 und 33 mit Bromwasserstoff oder Trimethyliodsilan könnte in ihrer Polyfunktionalität liegen. Monoalkoxysubstituierte 1,2,3-Triazine sind aber nach der Methode von Schönafinger nicht synthetisierbar.

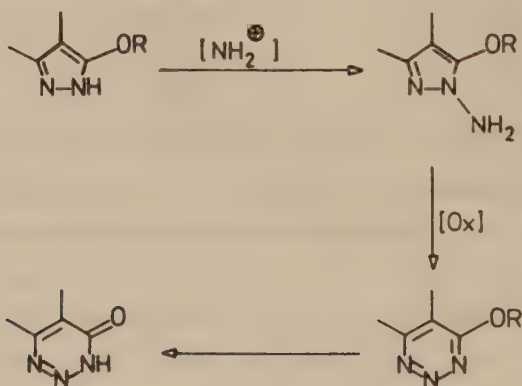
Eine neue Synthesevariante wurde durch die Herstellung des 1,2,3-Triazingrundkörpers aus 1-Aminopyrazol³⁸ aufgezeigt. Die Oxidation von 1- oder 2-Aminoindazol mit Bleitetraacetat wurde

bereits von Rees⁵⁵ für die Herstellung des 1,2,3-Benzotriazins genutzt. Aus 1-Aminobenzotriazol entsteht bei dieser Reaktion unter N₂-Abspaltung Dehydrobenzol^{55b}.



Auf diesem Weg sollten nicht nur monohetero-, sondern auch erstmals akzeptorsubstituierte 1,2,3-Triazine zugänglich sein. Die Syntheseplanung ist in Schema III wiedergegeben.

Schema III



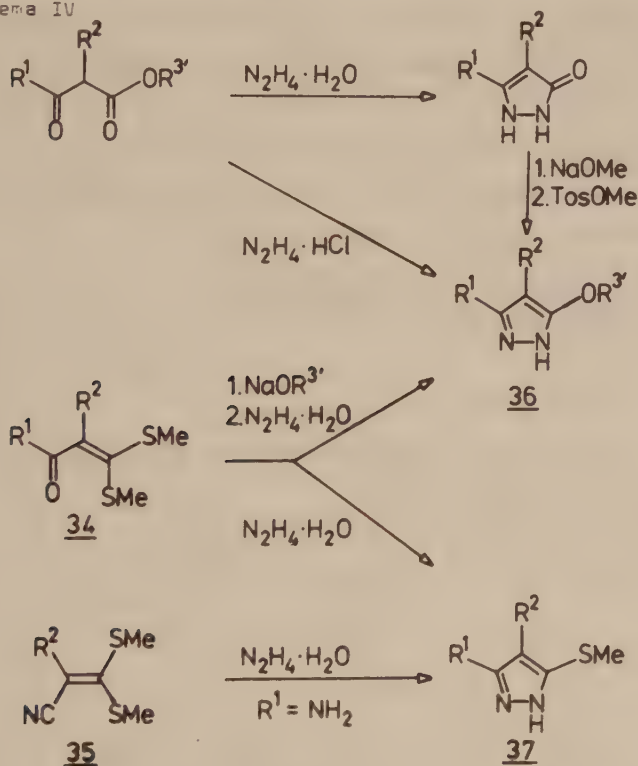
1.3.2. Synthese donorsubstituierter 1H-Pyrazole

1.3.2.1. Allgemeines

Die bekannten Methoden zur Herstellung von alkoxy- und alkylthiosubstituierten 1H-Pyrazolen lassen sich in zwei Klassen einteilen (vgl. Schema IV). Die erste Klasse ist die am längsten bekannte Synthese von Pyrazolen, die Umsetzung von Acylessigesterderivaten mit Hydrazinen⁵⁶. Um alkoxy-substituierte 1H-Pyrazole

zu isolieren, können wiederum zwei Wege beschriftet werden. Einer beinhaltet zuerst die Herstellung der Pyrazolone, der sich die O-Alkylierung anschließt, der andere ist die direkte Herstellung. Während mit Hydrazinhydrat fast quantitativ die Pyrazolone entstehen⁵⁷, erhält man mit Hydrazinhydrochlorid, -dihydrochlorid oder -sulfat auch Alkoxy-pyrazole⁵⁸. Die Ausbeuten sind mit

Schema IV



Ethylesterderivaten grundsätzlich besser als mit Methylestern. Im Falle der Synthese von **36a**(s.Kap.1.3.2.2.) ist der Weg über das Pyrazolon der einzig gangbare. Die Umsetzung von Benzoylesigsäuremethylester mit Hydrazindihydrochlorid in Methanol führt

nur zu Produktgemischen. Die zweite Reaktionsfolge zu 1H-Pyrazolen geht von funktionalisierten Keten-S,S-acetalen aus. Durch Umsetzung von Malononitril mit Schwefelkohlenstoff, in Anwesenheit einer Base, und folgender Alkylierung erhielten Gompper und Töpfl⁵⁹ das cyansubstituierte Ketenmercaptal 35 ($R^2=CN$), das mit Hydrazinhydrat glatt zum Pyrazol 37⁶⁰ ($R^1=NH_2, R^2=CN$) reagiert. Junjappa synthetisierte aus Acetophenon das Keten-S,S-acetal 34 ($R^1=Ph, R^2=H$), dieses kann er durch geeignete Reaktionsführung (vgl. Schema IV) zu Alkoxy-, Methylthio- und Dialkyleminopyrazolen umsetzen⁶¹. 36b (s. Tab. 3) kann einfacher aus käuflichem Benzoylessigsäureethylester und Hydrazindihydrochlorid in annehmbarer Ausbeute hergestellt werden.

1.3.2.2. Synthese der 1H-Pyrazole 36 und 37

Nach Literaturvorschriften (s. Kap. 1.3.2.1.) wurden die Pyrazole, die in Tabelle 3 aufgelistet sind, synthetisiert (die Reste R^1, R^2 und $R^{3'}$ sind Schema IV entnommen).

Tab. 3 Verzeichnis der literaturbekannten synthetisierten Pyrazole 36a-d und 37a,b

Verb.	R^1	R^2	$R^{3'}$	Lit.
<u>36 a</u>	Ph	H	Me	57
<u>b</u>	Ph	H	Et	61
<u>c</u>	CH_3	H	Et	58
<u>d</u>	CH_3	NO_2	Et	58
<u>37 a</u>	Ph	H	--	61
<u>b</u>	NH_2	CN	--	59

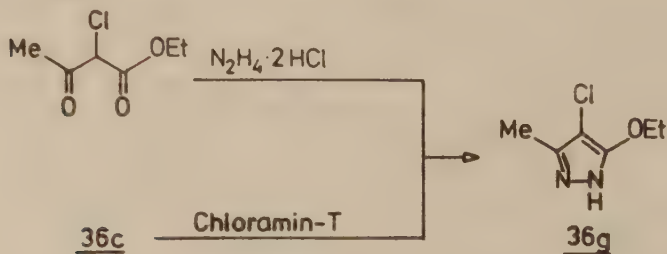
Neben den bereits bekannten Pyrazolen 36 und 37 wurden noch einige Pyrazole hergestellt, die von Interesse für die geplanten

Auch bei der Nitrierung anderer Pyrazole wurde gefunden, daß je nach den Reaktionsbedingungen unterschiedlich substituierte Nitroderivate entstehen⁶².

Die Unterscheidung der beiden Isomere ist leicht auf Grund der ¹H-NMR-Spektren zu treffen. Das Protonenspektrum von 36e zeigt ein Multiplett der Phenylprotonensignale, charakteristisch für monosubstituierte Benzole⁶³, ein Signal, das dem Proton in 4-Position des Pyrazols zuzuordnen wäre, fehlt. Im Spektrum von 36f findet sich das Signalmuster eines AA'BB'-Systems, typisch für p-disubstituierte Benzole(vgl.Lit.63,S.121), sowie ein Singulett, das dem H-4 zuzuordnen ist.

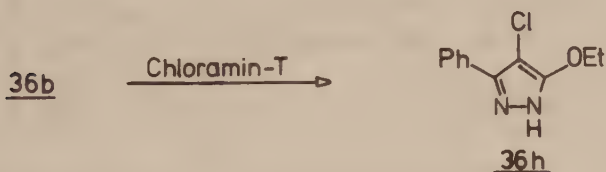
Die IR-Spektren von 36e und 36f unterscheiden sich nur in der Lage der NH-Valenzschwingungsbande wesentlich.

Die Synthese von 36g gelingt auf zwei Wegen. Bei der Reaktion des α-Chloracetessigsäureethylesters⁶⁴ mit Hydrazindihydrochlorid kann 36g in mäßiger Ausbeute und unter erheblichen Aufarbeitungsschwierigkeiten erhalten werden. Besser verläuft die Umsetzung von 36c mit dem Natriumsalz des N-Cl-p-Toluolsulfonsäureamids(Chloramin-T)⁶⁵. 36g wird durch Filtration der heißen, wässrigen Reaktionsmischung gewonnen(spektroskopische Daten s.Tab.5).



Im ^1H -NMR-Spektrum von 36g wird die Substitution am C-4 des Pyrazolringes durch das Fehlen des zugehörigen Protonensignals deutlich.

Auch 36b kann mit Chloramin-T umgesetzt werden, und liefert 36h. 36h wird nur verunreinigt mit dem Edukt erhalten, eine Trennung der beiden Pyrazole gelingt nicht vollständig (spektroskopische Daten s.Tab.5).



Die Bromierung von 37a mit Brom, auch unter Zusatz von Eisenspänen (vgl. Lit.⁵⁰, S.393), führt nicht zu 37c. Sie gelingt aber mit Tetrabromphenolbrom⁶⁶ (TBB) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Mit verdünnter Natronlauge kann das bei der Reaktion entstandene Tribromphenol abgetrennt werden, 37c löst sich nicht⁵⁷. Eine Bromierung des Phenylrestes kann aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden (spektroskopische Daten s.Tab.5).

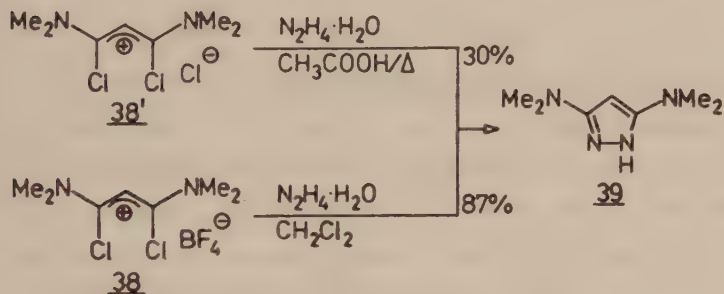


Tab. 5 Spektroskopische Daten der Pyrazole 36g, 36h und 37c

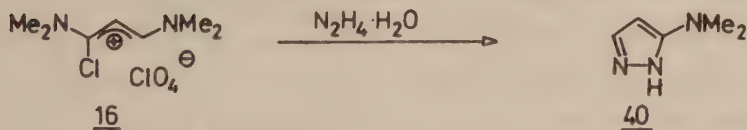
Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
<u>36g</u>	1.37 (t, J=7 Hz, 3H, OCH_2CH_3) 2.13 (s, 3H, CH_3) 4.23 (q, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 9.50 (bs, 1H, NH)	3192 3128 1584
<u>36h</u>	1.37 (t, J=7 Hz, 3H, OCH_2CH_3) 4.28 (q, J=7 Hz, 2H, OCH_2CH_3) 7.20-7.93 (m, 5H, Phenyl-H) 10.20 (bs, 1H, NH)	3160 1563 1520
<u>37c</u>	2.41 (s, 3H, SCH_3) 7.11-7.69 (m, 5H, Phenyl-H) 9.61 (bs, 1H, NH)	3210 1578 680

Von Interesse für die weiteren Untersuchungen waren noch Dialkylaminopyrazole. Für das 3-Aminopyrazol wurde vor Kurzem eine elegante Eintopfsynthese aus α -Chloracrylnitril und Hydrazinhydrat ⁶⁷ beschrieben. Dialkylamino-1H-Pyrazole können auf diesem Weg nicht hergestellt werden. Viehe stellte 1-Alkyl- und 1-Aryl-dialkylaminopyrazole aus Chlorvinamidiniumsalzen und Hydrazinen ⁶⁸⁻⁷⁰ her. Junius ⁷¹ konnte auf dieser Basis aus 38 3,5-Bisdimethylaminopyrazol(39), allerdings nur in geringer Ausbeute, synthetisieren. Eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute erbringt die Verwendung des Tetrafluoroborat 38. Die Synthese von 39 gelingt mit Hydrazinhydrat in 87% Ausbeute. Der Grund für diese Ausbeutesteigerung liegt in der viel geringeren

Hydrolyseempfindlichkeit des Tetrafluorborats 38 verglichen mit der des Chlorids 38', und den damit verbundenen weniger drastischen Reaktionsbedingungen. Durch Heißextraktion mit Hexan wird fast farbloses Bisdimethylaminopyrazol 39 isoliert.



Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion des Vinamidiniumsalzes 16 mit Hydrazinhydrat. In nahezu quantitativer Ausbeute gelangt man zum 3-Dimethylaminopyrazol (40) (spektroskopische Daten s. Tab.6).



Tab. 6 Spektroskopische Daten des Pyrazols 40

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
2.81(s, 6H, NCH ₃)	40.80(q, NCH ₃)	3190
5.37(d, J=2.4 Hz, 1H, H-4)	91.05(d, C-4)	1590
7.27(d, J=2.4 Hz, 1H, H-3(5))	131.64(d, C-3(5))	
9.60(bs, 1H, NH)	160.53(s, C-5(3))	

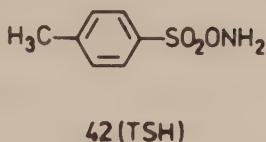
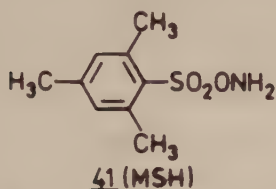
Die Chemie der elektronenreichen 1H-Pyrazole 39 und 40 kann damit erstmals in präparativem Maßstab untersucht werden. Parallel zu dieser Arbeit laufen bereits erfolgreiche Umsetzungen von 39 und 40 mit Dithioliumsalzen⁷².

1.3.3. Synthese der 1-Aminopyrazole 44

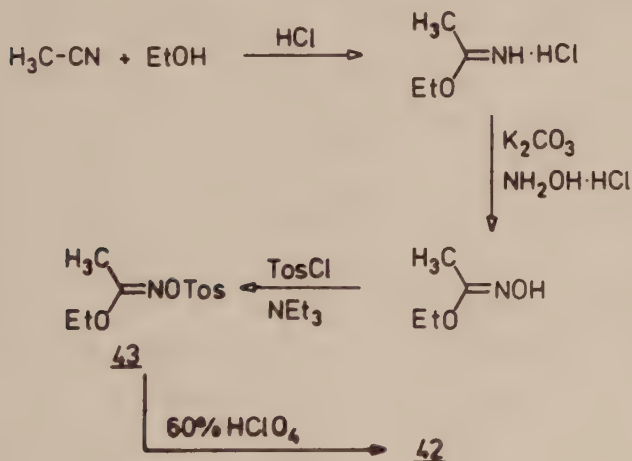
1.3.3.1. Allgemeines

Entscheidend für die Synthese der 1-Aminopyrazole 44 aus 1H-Pyrazolen ist ein geeignetes elektrophiles Aminierungsmittel. Viele Aminierungen gelangen mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (vgl. Lit.34, S.481 ff). Eine Einschränkung für deren Verwendbarkeit bedeuten die hohen Versuchstemperaturen in polaren Lösungsmitteln, ein Vorteil ist die leichte Zugänglichkeit⁷³. Als gutes Aminierungsmittel wird auch Chloramin beschrieben⁷⁴ (vgl. auch Lit.34, S.122 ff). Sein Einsatz bei der Reaktion mit Natriumsalzen organischer Verbindungen erfordert aber wiederum sehr hohe Temperaturen. Seit längerer Zeit sind O-Acyl-, O-Sulfonyl- und O-Nitrophenylhydroxylamine bekannt⁷⁵. Sie sind die reaktivsten elektrophilen Aminierungsmittel. Ihre Nachteile bestehen in der Schwierigkeit ihrer Synthese und ihrer meist nur geringen Stabilität. Die Reaktionen des O-Mesitylensulfonsäurehydroxylamins 41(MSH) sind am besten untersucht. MSH soll im Tiefkühlschrank unbegrenzt haltbar sein⁷⁶. Ein Nachteil von 41 sind sicherlich die teuren Ausgangsverbindungen. Sehr viel billiger sind die Edukte für das O-p-Toluolsulfonsäurehydroxylamin 42 (TSH)⁷⁷. Die Vorteile von MSH und TSH gegenüber Hydroxylamin-O-sulfonsäure sind die einfache Versuchsdurchführung, die extrem milden Reaktionsbedingungen, die vielseitigere Anwendbar-

keit und die meist sehr hohen Ausbeuten.



Zinner⁷⁸ synthetisierte erstmals O-Acyl- und O-Sulfonylhydroxylaminderivate. Die Herstellung des TSH wurde später beschrieben⁷⁹. Die Synthesesequenz ist in Schema V wiedergegeben.

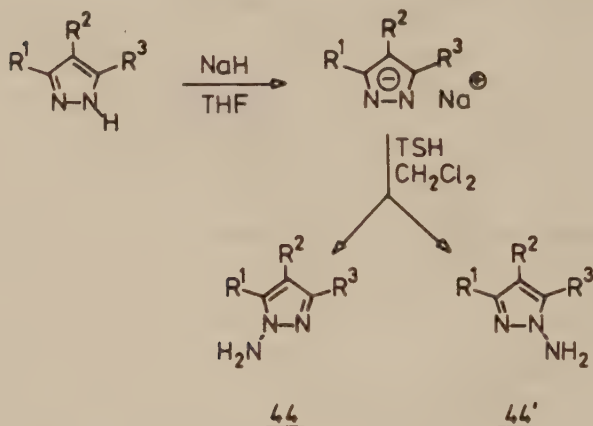


Die ersten drei Stufen verlaufen mit 70% Gesamtausbeute. Der Hydroxamsäureester 43 ist die Lagerform für das in Substanz instabile TSH. Die Versuchsdurchführung zu 43 bedurfte allerdings einiger zusätzlicher Operationen, die in der Literatur nicht erwähnt werden (s. Experimenteller Teil). Die Spaltung von 43 zu 42 ist bequem in 30 Minuten durchführbar.

1.3.3.2. Elektrophile Aminierung der 1H-Pyrazole

1-Aminopyrazol wurde mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure in verdünnter Kaliumhydroxidlösung aus Pyrazol synthetisiert⁸⁰. Versuche, die Pyrazole 36 und 37 analog umzusetzen, schlugen bis auf eine Ausnahme fehl (36g - 44g). Die Gründe sind die später noch erwähnte Labilität der donorsubstituierten 1-Aminopyrazole in polaren Lösungsmitteln sowie die Unlöslichkeit der 1H-Pyrazole in wäßrig-alkalischem Medium.

1-Aminopyrazole 44 können jedoch in guten Ausbeuten durch Umsetzung der Pyrazole 36 und 37 in Tetrahydrofuran mit einer frisch bereiteten Methylenchloridlösung von TSH synthetisiert werden.



Die Geschwindigkeit der Aminierungsreaktion ist offenbar sehr groß, da bekanntlich die Natriumsalze von Pyrazolen sehr leicht hydrolysiert werden⁸¹ und durch die TSH-Lösung relativ viel Wasser in die Reaktion gebracht wird. Die 1-Aminopyrazole 44a-j sind in Tabelle 7 aufgelistet, die Zuordnung der Reste R¹, R² und R³ (R³=XR^{3'}) entspricht derjenigen im Kapitel 1.3.2.2., die spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 8-10 aufgeführt.

Tab. 7 Aufstellung der 1-Aminopyrazole 44a-j

Verb. 44	R ¹	R ²	R ³	Lit.
<u>a</u>	Ph	H	OMe	--
<u>a'</u>	Ph	H	OMe	39
<u>b</u>	Ph	H	OEt	--
<u>b'</u>	Ph	H	OEt	--
<u>c</u>	Me	H	OEt	--
<u>d</u>	Ph	H	SMe	--
<u>e</u>	p-NO ₂ -Ph	H	OEt	--
<u>f</u>	Me	NO ₂	OEt	--
<u>g</u>	Me	Cl	OEt	--
<u>h</u>	NH ₂	CN	SMe	--
<u>i</u>	NMe ₂	H	NMe ₂	--
<u>j</u>	H	H	NMe ₂	--

44i und 44j fallen als Öle an und konnten nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Sowohl bei der Chromatographie als auch bei der Destillation zersetzen sich die 1-Aminopyrazole 44 und lediglich die Edukte werden in schlechter Ausbeute zurückgewonnen. Das Umkristallisieren der Pyrazole 44a-h führt mit zunehmender Polarität der Verbindungen und damit auch der Lösungsmittel zu erhöhter Rückspaltung zu den 1H-Pyrazolen. Eine Erklärung für dieses Verhalten selbst in aprotischen Lösungsmitteln ist in deren Wassergehalt zu suchen. Tatsächlich kann die Spaltung in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln fast vollständig unterbunden werden.

Wie aus den Tabellen 8 und 10 ersichtlich, findet man bei 44a und 44b jeweils zwei Isomere im Verhältnis 1:1. 44a' und 44b' können durch mehrmaliges Umkristallisieren abgetrennt werden. Die Isomeren waren nicht isolierbar.

Tab. 8 ^1H -NMR-Spektren der 1-Aminopyrazole 44a-j

Verb.	^1H -NMR(CD_3CN): δ (ppm) ^a	Verb.	^1H -NMR(CD_3CN): δ (ppm)
<u>44a</u>	3.80(s, 3H, OCH_3) 5.13(bs, 2H, NH_2) 5.73(s, 1H, H-4) 7.25(mc, 3H, Phenyl-H) 7.70(mc, 2H,	<u>44c</u>	1.36(t, 3H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 2.16(s, 3H, CH_3) 4.10(q, 2H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.87(s, 2H, NH_2) 5.30(s, 1H, H-4)
<u>44a'</u>	3.93(s, 3H, OCH_3) 5.27(bs, 2H, NH_2) 5.93(s, 1H, H-4) 7.25(mc, 3H, Phenyl-H) 7.70(mc, 2H,	<u>44d</u>	2.33(s, 3H, SCH_3) 6.13(s, 2H, NH_2) 6.40(s, 1H, H-4) 7.33(mc, 3H, Phenyl-H) 7.70(mc, 2H,
<u>44b</u>	1.37(t, 3H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.13(q, 2H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.90(s, 2H, NH_2) 5.62(s, 1H, H-4) 7.13-7.77(m, 5H, Phenyl-H)	<u>44e</u>	1.50(t, 3H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.00(s, 2H, NH_2) 4.37(q, 2H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 6.07(s, 1H, H-4) 7.73(d, 2H, J=9 Hz, o-H) 8.27(d, 2H, J=9 Hz, m-H)
<u>44b'</u>	1.49(t, 3H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.13(q, 2H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.90(s, 2H, NH_2) 5.68(s, 1H, H-4) 7.13-7.77(m, 5H, Phenyl-H)	<u>44f</u>	1.40(t, 3H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 2.58(s, 3H, CH_3) 4.22(q, 2H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.98(s, 2H, NH_2)

a) Die ^1H -NMR-Daten der 1-Aminopyrazole 44a und 44b sind den Spektren der Isomerengemische entnommen.

Fortsetzung Tab. 8

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}) : \delta(\text{ppm})$	Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}) : \delta(\text{ppm})$
<u>44g</u>	1.42(t, 3H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 2.23(s, 3H, CH_3) 4.27(q, 2H, J=7 Hz, OCH_2CH_3) 4.92(s, 2H, NH_2)	<u>44i</u>	2.80(s, 12H, NCH_3) 4.80(s, 1H, H-4) 4.87(bs, 2H, NH_2)
<u>44h</u>	2.47(s, 3H, SCH_3) 5.30(s, 2H, C- NH_2) 5.67(s, 2H, N- NH_2)	<u>44j</u>	2.70(s, 6H, NCH_3) 5.37(d ^B , 1H, H-4) 6.37(bs, 2H, NH_2) 7.08(d ^B , 1H, H-5)

a) schlecht aufgelöste Dubletts, die Kopplungskonstante ist nicht bestimmbar.

Tab. 9 IR-Spektren der 1-Aminopyrazole 44a-h

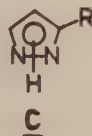
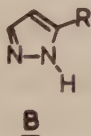
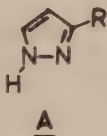
Verb.	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Verb.	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Verb.	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
<u>44a, a'</u>	3285 3155 1660 1555	<u>44d</u>	3330 3250 1610 1520	<u>44g</u>	3315 3190 1648 1520
<u>44b, b'</u>	3340 3280 1640 1547	<u>44e</u>	3308 3195 1602 1580	<u>44h</u>	3438 3335 3300 3220 1645
<u>44c</u>	3222 3218 1644 1543	<u>44f</u>	3316 3220 1635 1560		

Tab. 10 ^{13}C -NMR-Spektren der 1-Aminopyrazole 44a-d und 44g

Verb.	^{13}C -NMR(CD_3CN): δ (ppm) ^a	Verb.	^{13}C -NMR(CD_3CN): δ (ppm) ^a
<u>44a</u>	56.61(q, OCH ₃) 88.71(d, C-4) 125.31(d, p-C) 128.36(d, o-C) 129.12(s, i-C) 129.88(d, m-C) 136.30(s, C-5) 155.20(s, C-3)	<u>44b'</u>	125.82(d, p-C) 127.16(d, o-C) 129.33(d, m-C) 134.82(s, i-C) 143.42(s, C-3) 153.93(s, C-5)
<u>44a'</u>	59.67(q, OCH ₃) 81.87(d, C-4) 125.67(s, p-C) 126.00(d, o-C) 129.51(d, m-C) 131.06(s, i-C) 135.00(s, C-3) 145.79(s, C-5)	<u>44c</u>	10.96(q, OCH ₂ CH ₃) 15.17(q, CH ₃) 64.82(t, OCH ₂ CH ₃) 88.47(d, C-4) 140.42(s, C-3) 160.05(s, C-5)
<u>44b</u>	14.90(q, OCH ₂ CH ₃) 68.57 (t, OCH ₂ CH ₃) 88.89(d, C-4) 125.52(d, p-C) 128.18(d, o-C) 128.94(d, m-C) 130.85(s, i-C) 145.69(s, C-5) 160.17(s, C-3)	<u>44d</u>	16.90(q, SCH ₃) 101.86(d, C-4) 125.85(d, p-C) 128.45(d, o-C) 129.51(d, m-C) 134.21(s, i-C) 139.54(s, C-5) 148.32(s, C-3)
<u>44b'</u>	15.11(q, OCH ₂ CH ₃) 65.06(t, OCH ₂ CH ₃) 82.29(d, p-C)	<u>44g</u>	9.33(q, OCH ₂ CH ₃) 15.05(q, CH ₃) 65.42(t, OCH ₂ CH ₃) 90.99(s, C-4) 137.75(s, C-5) 155.11(s, C-3)
a) Daten von <u>44a, b</u> aus dem Isomerengemisch			

1.3.3.3. Diskussion der Strukturen der 1-Aminopyrazole 44

1H-Pyrazole liegen in den zwei tautomeren Formen A und B vor, die bisher nicht getrennt werden konnten⁸². Versuche, durch Alkylierung von 1H-Pyrazolen mit Akzeptorsubstituenten in 3(5)-Stellung, das Tautomerenverhältnis (A/B) zu bestimmen, sind wenig aussagekräftig⁸³. Auch die Produktverteilung bei der Ozonolyse von alkylsubstituierten 1H-Pyrazolen erbringt letztlich keine neuen Erkenntnisse^{84,85}. Am besten ist das Pyrazolsystem wohl mit der Struktur C zu beschreiben. Auf Grund vieler Unter-

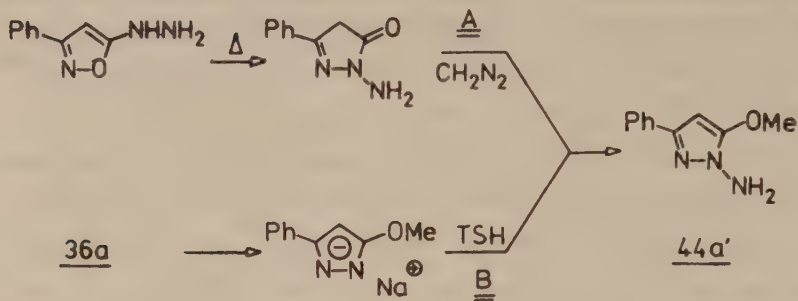


suchungen^{84,86-88}, wie z.B. kryoskopischen Messungen und Dipolmomentbestimmungen, wird angenommen, daß 1H-Pyrazole entweder linear oder cyclisch dimer assoziiert sind.

Die Strukturzuordnung der 1-Aminopyrazole 44 sollte durch einen Vergleich ihrer ¹³C-NMR-Spektren mit denen von 36 bzw. 37 möglich sein. Basis der Untersuchung ist das bekannte Pyrazol 44a'³⁹, dessen Struktur durch die Synthese (siehe Schema VI, Weg A) eindeutig festgelegt ist. Eine Isomerisierung von 1-Aminopyrazolen wurde niemals beobachtet.

44a' kann, wie bereits erwähnt, auch durch Umkristallisation aus dem Produktgemisch der Umsetzung von 36a mit TSH (Weg B) isoliert werden. Die auf den beiden Wegen A und B synthetisierten Verbindungen sind identisch (Schmelzpunkt, ¹H-NMR-Spektrum).

Schema VI Synthesewege zu dem 1-Aminopyrazol 44a'



Die für die Strukturzuordnung notwendigen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Pyrazole 36a-c,g, 37a, 44a-d,g und 44a',b' sind in Tabelle 11 aufgeführt. Maßgebend für die Unterscheidung der Isomeren sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der C-4-Atome des Pyrazolringes sowie der α -C-Atome der Alkoxy- bzw. Alkylthiosubstituenten. Im Folgenden sollen, der Übersichtlichkeit halber, die Isomere mit benachbarten Amino- und Alkoxy-/ Alkylthiosubstituenten (44') als "ortho"-Isomere, die mit benachbarter Alkyl-/ Arylgruppe als "para"-Isomere bezeichnet werden.

Wie erwähnt, kann über die Struktur von 1H-Pyrazolen keine Aussage gemacht werden, auf jeden Fall scheinen sie assoziiert vorzuliegen. Man darf also davon ausgehen, daß die beiden Stickstoffatome in dem 1H-Pyrazol praktisch äquivalent sind. Aber selbst wenn eines der Tautomeren überwiegend vorliegen würde, sollte man wegen der Kleinheit des H-Atoms und der Ähnlichkeit der beiden π -Systeme des Pyrazols keinen starken Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der α -C-Atome in den Alkoxy- bzw. Alkylthiogruppen erwarten.

Tab. 11 ^{13}C -NMR-Daten der Pyrazole 36a-c, g, 37a, 44a-d, g und 44a', b'

<chem>COc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 56.82 \\ \text{OCH}_3 \\ 87.69 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>36a</u>	<chem>COc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 65.24 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 87.44 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>36b</u>	<chem>COc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 65.24 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 89.59 \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ <u>36c</u>	<chem>Clc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 65.45 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 93.56 \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ <u>36g</u>	<chem>CSc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 17.11 \\ \text{SCH}_3 \\ 104.13 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>37a</u>
<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 56.61 \\ \text{OCH}_3 \\ 88.71 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>44a</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 0.21$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = -1.12$	<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 65.06 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 88.89 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>44b</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 0.18$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = -1.45$	<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 64.82 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 88.47 \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ <u>44c</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 0.42$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = 1.12$	<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 65.42 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 90.99 \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ <u>44g</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 0.03$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = 2.57$	<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 16.90 \\ \text{SCH}_3 \\ 101.86 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>44d</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 0.21$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = 2.27$
<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 59.67 \\ \text{OCH}_3 \\ 81.87 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>44a'</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 2.85$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = 5.82$	<chem>Nc1cc(Cc2cc(C)cc(C)c2)nn1</chem> $\begin{matrix} 68.57 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ 82.29 \\ \text{Ph} \end{matrix}$ <u>44b'</u> $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = 3.33$ $\Delta\delta_{\text{C}-4} = 5.15$			

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 36a erscheint ein Signal bei 56.82 ppm, das dem α -C-Atom der Methoxygruppe zuzuordnen ist. Im Spektrum des bekannten 1-Aminopyrazols 44a', des "ortho"-Isomeren, findet sich hingegen ein entsprechendes Signal bei 59.67 ppm. Die Differenz der Werte dieser chemischen Verschiebungen, die sich nach $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}} = \delta_{\alpha-\text{C}}(\text{44a'}) - \delta_{\alpha-\text{C}}(\text{36a})$ berechnet, ist 2.85. Im Spektrum des Isomerengemisches 44a, 44a' erscheint neben dem Signal bei 59.67 ppm ein zweites bei 56.61 ppm, das dem α -C-Atom des "para"-Isomeren zuzuordnen ist. Der $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}}$ -Wert ist hier 0.21. Der Einfluß der Aminogruppe auf das α -C-Atom des Methoxyrestes ist also für das "ortho"-Isomere deutlich stärker als für das "para"-Isomere. Wenn man davon ausgeht, daß dies immer so ist, dann besteht hiermit eine Möglichkeit der Strukturzuordnung der anderen 1-Aminopyrazole.

In dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomerengemisches 44b, 44b' finden sich zwei Signale bei 65.06 und 68.57 ppm, die von den α -C-Atomen der Ethoxygruppen der beiden Isomeren herrühren. Die nach obiger Formel berechneten $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}}$ -Werte sind 3.33 und 0.18. Es wird also auch in diesem Fall ein sehr kleiner und ein großer $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}}$ -Wert gefunden. Die beiden Werte lassen sich wie oben bei 44a und 44a' dem "para"- und "ortho"-Isomeren zuordnen (vgl. Tabelle 11).

Der Austausch des Phenylsubstituenten in 36b durch eine Methylgruppe (36c) sollte auf den $\Delta\delta_{\alpha-\text{C}}$ -Wert keinen großen Einfluß haben. Tatsächlich errechnet sich aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Signale, die von den α -C-Atomen von 36c und 44c herrühren, ein kleiner Betrag (0.42). 44c ist deshalb als "para"-Isomeres festgelegt.

Betrachtet man die Differenz der chemischen Verschiebungen der

α -C-Signale in den Spektren von 36g und 44g, so beweist der

$\Delta\delta_{\alpha-C}$ -Wert von 0.03 ebenfalls die "para"-Struktur von 44g.

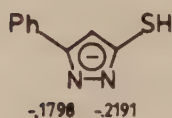
In den ^{13}C -NMR-Spektren von 37a und 44d erscheinen Signale, die den α -C-Atomen der Methylthiogruppen zuzuordnen sind, bei 17.11 und 16.90 ppm. Der $\Delta\delta_{\alpha-C}$ -Wert ist 0.21. 44d wird deshalb ebenso wie die alkoxy-substituierten 1-Aminopyrazole 44a-c,g als "para"-Isomeres formuliert.

Die $\Delta\delta_{C-4}$ -Werte, definiert in Analogie zu den $\Delta\delta_{\alpha-C}$ -Werten, stehen ebenfalls gut in Einklang mit den getroffenen Strukturzuordnungen. 44a' weist einen großen (5.82), 44a einen kleinen $\Delta\delta_{C-4}$ -Wert (-1.12) auf. Die ^{13}C -NMR-Daten der anderen 1-Aminopyrazole sind in Tabelle 11 aufgelistet. Es finden sich immer große $\Delta\delta_{C-4}$ -Werte für das "ortho"-, kleine für das "para"-Isomere.

1.3.3.4. Diskussion der Produktverteilung

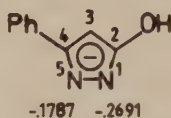
Aus Kapitel 1.3.3.3. ergibt sich, daß nur bei den Umsetzungen von 36a und 36b mit TSH die "ortho"-Isomeren gebildet werden. Die elektrophilen Aminierungen ergeben sonst immer in hoher Ausbeute das "para"-Isomere. Eine Erklärung könnte sich aus der Ladungsverteilung in den Pyrazolanionen ableiten lassen, da man bei kinetisch kontrollierten Reaktionen von ionischen Systemen erwarten darf, daß der Angriff des Elektrophils gemäß dem Allotropolarisierungsprinzip erfolgt⁸⁹. Das Allotropolarisierungsprinzip beschreibt die Änderung der Regioelektivität in Abhängigkeit von der Änderung der Polarität. $\Delta S = f(\Delta P)$. Die nach dem MNDO-Verfahren berechneten π -Ladungsdichten der Pyrazolanionen 45-47 sowie die Polarität P dieser Systeme, die sich aus den Quotien-

ten der π -Ladungen an den Zentren 1 und 5 ergibt, sind nachstehend wiedergegeben. Die Ladungsdichten an den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolanions 46, das als Modell für die aus 36a und 36b erhaltenen Anionen dienen kann, unterscheiden sich nur wenig



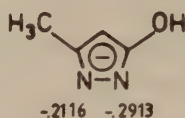
$P = 1.22$

45



$P = 1.51$

46



$P = 1.38$

47

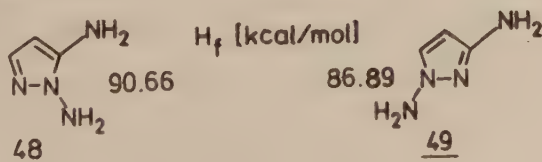
und das läßt auf eine recht geringe Regioselektivität bei der Umsetzung mit polaren Elektrophilen schließen. Diese Aussage wird durch das Experiment bestätigt.

Die Methylthiogruppe ist ein schwächerer Donor als die Alkoxygruppe⁹⁰. Dies ergibt sich auch aus den NMR-spektroskopischen Daten der Pyrazole. Die H-4-Signale in dem Protonenspektrum von 36a bzw. 37a finden sich bei 5.87 bzw. 6.53 ppm. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen des C-4 sind aus Tabelle 11 zu entnehmen und zeigen ebenfalls, daß die Methylthiogruppe eine geringere Donorstärke als der Methoxyrest hat. Berechtigt ist diese Annahme, da es einige gute Korrelationen zwischen ¹³C-chemischen Verschiebungen und Ladungsdichten in Carbanionen⁹¹ und aromatischen π -Systemen⁹² gibt. In 45 ist auf Grund der geringeren Donorwirkung der Methylthiogruppe die Ladungsdichte am N-1 erniedrigt, damit führt der Angriff des Elektrophils bevorzugt zum "para"-Isomeren. Der Vergleich der Polaritätswerte von 45 und 46 (1.22 und 1.51) ergibt

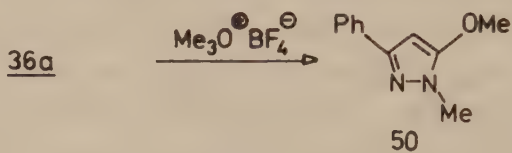
das gleiche theoretische Ergebnis, da bei kleinerem P-Wert die Reaktion vermehrt am Zentrum der geringeren Ladungsdichte erfolgt⁸⁹. Dies wird ebenfalls im Experiment bestätigt.

Die errechnete π -Ladungsdichte am i-C-Atom des Phenylrestes von 46 zeigt, daß der Phenylring fast keine Ladung übernimmt ($1_{i-C}^- = 1.003$), d.h. weder als Donor noch als Akzeptor wirkt. Der Methylrest von 47 ist jedoch ein σ -Donor. Der Donoreinfluß der Methylgruppe ist in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 36a und 36c zu sehen. Das Signal, das dem H-4 zuzuordnen ist, findet sich im Protonenspektrum von 36c bei 5.43 ppm. Es ist deutlich hochfeldverschoben zu dem entsprechenden Signal im Spektrum von 36a (5.87). Durch die Donorwirkung der Methylgruppe wird die Ladungsdichte am N-5 erhöht. Der Angriff des Elektrophils führt dann bevorzugt zum "para"-Isomeren. In 47 wird ein kleiner P-Wert gefunden (1.38), sodaß auch hier das Allopolarisierungsprinzip die bevorzugte Reaktion am N-5 fordert.

Würde nicht eine kinetische Kontrolle, sondern eine thermodynamische Kontrolle entscheidend sein bei der Umsetzung der Pyrazolanionen mit TSH, wäre eine andere Produktverteilung zu erwarten. Die Stabilität des Endproduktes wäre ausschlaggebend. Die Berechnung der Bildungswärmen der Verbindungen 48 und 49 zeigt, daß nur das Isomere 49 entstehen sollte. Überträgt man diese Berechnung auf die 1-Aminopyrazole 44 in der Annahme, daß nur die Stellung des Donorsubstituenten entscheidend ist, so müßten immer "para"-Isomere gebildet werden.



Die Alkylierung von 36a mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Anwesenheit von Kaliumcarbonat führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu 50 (spektroskopische Daten s.Tab.12).



Die Strukturzuordnung stützt sich auf den Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von 50 mit denen von 44a und 44a'. Es entsteht das thermodynamisch instabilere Produkt. Dies ist bemerkenswert, da die elektrophile Aminierung von 36a zu einem Isomerengemisch führt.

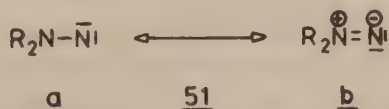
Tab. 12 Spektroskopische Daten des 1-Methylpyrazols 50

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
3.61(s, 3H, NCH ₃)	33.89(q, NCH ₃)	2940
3.80(s, 3H, OCH ₃)	59.34(q, OCH ₃)	1600
5.72(s, 1H, H-4)	82.17(d, C-4)	1580
7.23(mc, 3H, Phenyl-H)	125.52(d, p-C)	1558
7.70(mc, 2H,	128.03(d, o-C)	
	129.21(d, m-C)	
	134.97(s, i-C)	
	149.82(s, C-3)	
	156.96(s, C-5)	

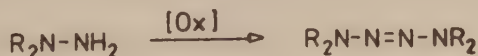
1.3.4. Synthese der 1,2,3-Triazine 54

1.3.4.1. Allgemeines

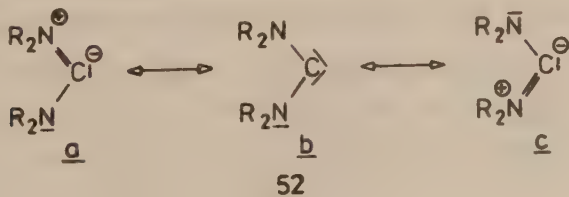
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gelang kürzlich die Synthese des 1,2,3-Triazins³⁸ durch Oxidation von 1-Aminopyrazol mit Nickelperoxid. Alkylsubstituierte 1,2,3-Triazine wurden unter Verwendung von Bleitetraacetat³⁷ hergestellt. Mit dieser Methode wurde bereits von Rees⁹³ das 1,2,3-Benzotriazin synthetisiert. Alle diese Reaktionen verlaufen über Aminonitrene 51, auch 1,2-Diazene genannt⁹⁴, deren Grundzustand durch zwei Grenzstrukturen 51a und 51b zu beschreiben ist⁹⁵. Aminonitrene haben einen Singlet-Grund-



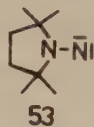
zustand. Der errechnete Tripletzustand liegt für 51 (R=H) um 13.8 kcal/mol höher⁹⁶. Die ältesten Reaktionen, die über Aminonitrene verlaufen, sind die Oxidationen von N,N-disubstituierten Hydrazinen mit Quecksilber oder Halogenen zu Tetrazenen⁹⁷. Aminonitrene



ne sind im Vergleich zu normalen Nitrenen langlebige Verbindungen und gute Nucleophile. Sie gleichen also den Diaminocarbenen 52⁹⁸, die ebenfalls nucleophile Eigenschaften besitzen (nucleophile Carbene, vgl. Grenzstrukturen 52a und 52b).



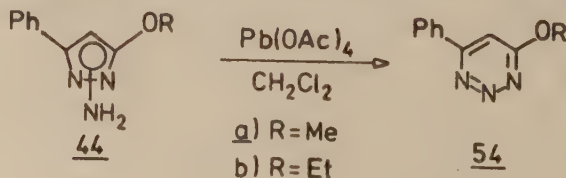
Vor kurzem konnte 53 IR- und UV-Vis-spektroskopisch untersucht werden⁹⁶. Die Geschwindigkeitskonstante, die Aktivierungsenergie und die Lösungs- mittelabhängigkeit der Dimerisierung von 53 zu dem entsprechenden Tetrazen wurden bestimmt.



Eine weitere Methode zur Erzeugung von Aminonitrenen ist die Reduktion von Nitrosaminen mit Trialkylphosphit⁹⁹. Versuche, auf diesem Weg aus 1-Nitrosopyrazolen 1,2,3-Triazine zu synthetisieren, führten jedoch nur zu Zersetzungsprodukten.

1.3.4.2. Oxidation der 1-Aminopyrazole 44

Bei den Umsetzungen der 1-Aminopyrazole 44 mit Nickelperoxid¹⁰⁰ bildeten sich nicht identifizierbare Produktgemische. Deshalb wurden die Oxidationen von 44 mit Bleitetraacetat versucht. Die Reaktion startet bereits bei ca.-60°C, erkennbar am Ausfällen von Bleidiacetat in Methylenchlorid. Die Oxidationen von weniger reaktiven, alkylsubstituierten 1-Aminopyrazolen und 1-Aminoindazolen¹⁰¹ müssen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Entscheidend für das Gelingen der Oxidation ist die Vorbereitung des Bleitetraacetats; es muß erst mit Eisessig aktiviert, dann mit wasserfreiem Ether säurefrei gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum sorgfältig getrocknet werden. Ähnliches ist auch bekannt bei der Verwendung von Mangandioxid¹⁰² bzw. Bleidioxid¹⁰³ für Oxidationsreaktionen. Nach diesem Verfahren erhält man aus 44a,a' und 44b,b' die 1,2,3-Triazine 54a und 54b (spektroskopische Daten s.Tab. 13).



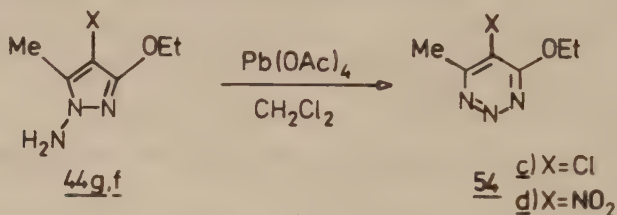
Tab. 13 Spektroskopische Daten der 1,2,3-Triazine 54a und 54b

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_2Cl_2) $\lambda(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>54a</u>	4.20(s, 3H, OCH_3) 7.07(s, 1H, H-5) 7.50(mc, 3H, Phenyl-H) 8.13(mc, 2H,	1598 1583 1572 1465 1375	327(2.69), s 268(4.12) 236(4.30)
<u>54b</u>	1.49(t, 3H, $J=7$ Hz, CH_3) 4.67(q, 2H, $J=7$ Hz, CH_2) 7.03(s, 1H, H-5) 7.48(mc, 3H, Phenyl-H) 8.13(mc, 2H,	1600 1587 1574 1425 1382	328(2.65), s 268(4.10) 238(4.27)
MS von <u>54a</u> 187(M^+), 159($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 102($\text{M}^+ - \text{PhCN}$);			

Die Oxidation der anderen 1-Aminopyrazole verläuft analog der Synthese der 1,2,3-Triazine 54a,b. Die entsprechenden 1,2,3-Triazine können jedoch meist nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Als Kriterium wurde die chemische Verschiebung der Signale, die den α -H-Atomen der Alkoxygruppen zuzuordnen sind, gewählt. (vgl. Diskussion der spektroskopischen Daten der 1,2,3-Triazine 54a,b).

Bei der Umsetzung des Pyrazols 44g mit Bleitetraacetat kann das 1,2,3-Triazin 54c noch einigermaßen sauber isoliert werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten von 54c deuten auf eine Verunreinigung mit 36g hin, die jedoch weder durch mehrmaliges Umkristallisieren noch durch Säulenchromatographie zu beseitigen war. 54d kann nur noch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wer-

den. Eine Elementaranalyse wurde nicht angefertigt, da im Protonenspektrum von 54d 10-20% an 36d als Verunreinigung festzustellen war. Die spektroskopischen Daten von 54c und 54d sind in Tabelle 14 wiedergegeben. Mit 54d ist das erste 1,2,3-Triazin mit einem Akzeptorsubstituenten synthetisiert worden.



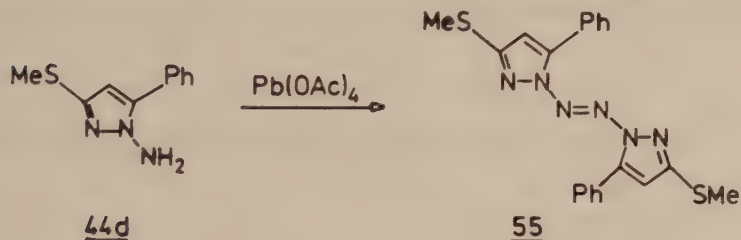
Tab. 14 Spektroskopische Daten von 54c und 54d

Verb.	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm ⁻¹)
<u>54c</u>	1.53(t, 3H, J=7 Hz, OCH ₂ CH ₃) 2.73(s, 3H, CH ₃) 4.75(q, 2H, J=7 Hz, OCH ₂ CH ₃)	1552 1425 1381
<u>54d</u>	1.50(t, 3H, J=7 Hz, OCH ₂ CH ₃) 2.70(s, 3H, CH ₃) 4.80(q, 2H, OCH ₂ CH ₃)	

Die 3(5)-Dimethylaminopyrazole 44i und 44j reagieren bei -70°C mit Bleitetraacetat. Signale, die 1,2,3-Triazinen zuzuordnen wären, können in den ¹H-NMR-Rohspektren der Produktgemische allerdings nur vermutet werden.

Bei der Oxidation von 44d kann das entsprechende 1,2,3-Triazin nicht nachgewiesen werden. In mäßiger Ausbeute wird das intensiv gelbe Tetrazen 55, das Dimerisierungsprodukt des Nitrens, gebildet (spektroskopische Daten s.Tab. 15). Eine korrekte Elementar-

analyse konnte nicht erhalten werden. Die Strukturbestimmung



stützt sich auf das Massenspektrum sowie die fast völlige Identität der Protonenspektren von 44d und 55. Auf Grund der Farbe von 55 kann angenommen werden, daß sich wirklich das Tetrazen gebildet hat, da die Edukte, 1-H-Pyrazol 37a und auch 1-Aminopyrazol 44d, farblos sind. Versuche, die Dimerisierung zu unterbinden, scheiterten. Die Reproduzierbarkeit der Synthese von 55 war nur gering.

Tab. 15 Spektroskopische Daten des Tetrazens 55

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	MS (m/e)
2.50(s, 3H, SCH ₃)	406(M ⁺)
6.50(s, 1H, H-4)	189(M ⁺ -N ₂ /2)
7.21(mc, 3H, Phenyl-H)	
7.53(mc, 2H, Phenyl-H)	

Bei Oxidationen mit Bleitetraacetat, die zu säureempfindlichen Produkten führen, werden Kaliumcarbonat oder Kalziumoxid⁹³ als Hilfsbasen eingesetzt. Da während der Reaktion mit Bleitetraacetat notwendigerweise Essigsäure entsteht, mit diesen Basen bei den Oxidationen der 1-Aminopyrazole 44 aber keine Ausbeutesteigerung zu erzielen war, kann die Protonierung des nucleophilen

Nitrens ⁹⁵ ausgeschlossen werden, ebenso die Desaktivierung der 1-Aminopyrazole 44 durch Protonierung.

1.3.4.3. Diskussion der spektroskopischen Daten der 1,2,3-Triazine 54

Die ¹H-NMR-Spektren von 54a und 54b zeigen Singuletts bei 7.07 und 7.03 ppm, die den H-5-Atomen zuzuordnen sind. Diese erscheinen scharf abgesetzt von den Multipletts der Phenylprotonen. Die H-5-Signale in den Protonenspektren des 1,2,3-Triazins bzw. des 4-Methyl-1,2,3-triazins finden sich bei 7.45 bzw. 7.33 ppm³⁸. Die Phenylprotonensignale in den Spektren von 54a,b erscheinen jeweils als zwei getrennte Multipletts, die auf eine starke Konjugation des Phenylrestes mit dem 1,2,3-Triazingerüst hinweisen. Vergleichbar damit ist das Protonenspektrum des Styrols¹⁰⁴.

Das Signal, das den Protonen der Methoxygruppe im ¹H-NMR-Spektrum von 54a zuzuordnen ist, findet sich bei 4.20 ppm. Es ist deutlich tieffeldverschoben zu den entsprechenden Signalen in den Spektren der Edukte 36a und 44a. Entsprechendes gilt auch für die Methylenprotonensignale im Spektrum von 54b sowie von 54c und 54d.

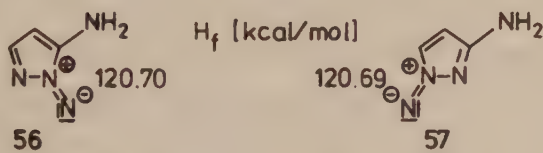
Die IR-Spektren der 1,2,3-Triazine 54a-c sind sich sehr ähnlich. Sie zeigen Banden im aromatischen Doppelbindungsbereich sowie die charakteristischen Banden des 1,2,3-Triazingerüsts¹ bei 1410-1470 cm⁻¹ und 1380 cm⁻¹.

Die Elektronenspektren von 54a und 54b unterscheiden sich nur geringfügig von dem des 1,2,3-Triazins ($\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$).

Das Massenspektrum von 54a zeigt neben dem Molekülionensignal (187, 20%) ein Signal des Produkts der N₂-Abspaltung (159, 40%).

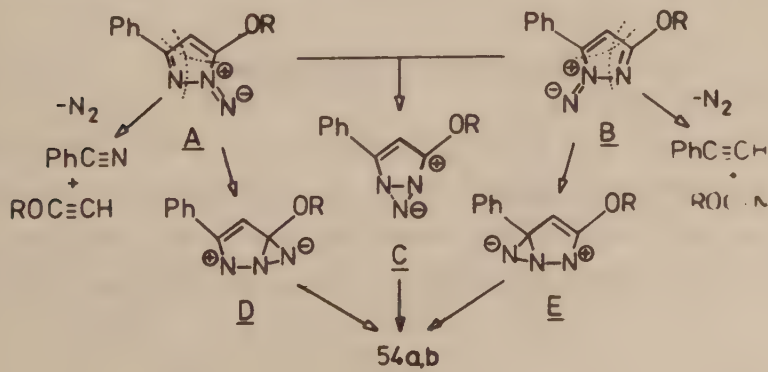
1.3.4.4. Diskussion des Bildungsmechanismus der 1,2,3-Triazine 54

Für die Synthese der 1,2,3-Triazine 54a und 54b wurde das Isomerenmisch der 1-Aminopyrazole eingesetzt. Eine Steigerung der Ausbeute an 54a durch Einsetzen von reinem 44a' war nicht festzustellen. Die errechneten Bildungswärmen der beiden isomeren Nitrene 56 und 57 sind nachstehend wiedergegeben. Die Bildungswärmen der



Nitrene 56,57 sind gleich groß. Erstaunlicherweise hat also zumindest für den Fall der Aminogruppe ein Donor keinen Einfluß auf H_f . Da sich die 1,2,3-Triazine sowohl aus 56, als auch aus 57 bilden können (vgl. Schema VI) und außerdem deren Stabilisierung etwa gleich groß ist, verwundert es nicht, daß man die gleiche Ausbeute erzielt, unabhängig davon, ob das Isomerenmisch oder 44a' eingesetzt wird. Der Mechanismus der Bildung der 1,2,3-Triazine ist in Schema VI wiedergegeben. Die dipolare Cyclisierung der isomeren Aminonitrene A und B führt zu dem gleichen Bicyclus C.

Schema VI Bildungsmechanismus der 1,2,3-Triazine 54a,b



Die negative Ladung in C ist durch das N-Atom des Triaziridinringes, die positive Ladung im 5-Ring durch zwei Donorsubstituenten gut stabilisiert. Durch eine anschließende elektrocyclische Ring-erweiterung werden dann aus C die 1,2,3-Triazine 54 gebildet. Neben der Insertion des Nitrens in die N-N-Bindung (A, B über C zu 54) wäre auch eine Insertion in die C-N-Bindung möglich (A über D zu 54, B über E zu 54). Diese würde über die Zwischenstufen D und E verlaufen, deren Bildungstendenz vermutlich gering ist, da die positive Ladung in D und E nicht stabilisiert werden kann. Eine Nebenreaktion des Nitrens A ist die Spaltung zu Benzonitril. Benzonitril tritt bei der Oxidation der phenylsubstituierten 1-Aminopyrazole 44a und 44b immer auf und ist an seinem stechenden Geruch leicht zu erkennen. Mit steigender Reaktionstemperatur erhält man es vermehrt. Werden die Oxidationen von 44 bei Raumtemperatur durchgeführt, so ist nur noch Benzonitril zu isolieren und 1,2,3-Triazine sind selbst im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Es wurde nicht versucht, Phenylacetylen, das nach dem gleichen Schema aus dem Nitren B entstehen müßte, zu identifizieren. Dasselbe gilt für die anderen Abbauprodukte der Nitrene A und B, Alkoxyacetylen und Cyansäureester.

1.3.5. Synthese des 3H-1,2,3-Triazin-4-ons 59

1.3.5.1. Allgemeines

Wie bereits in der Einleitung angedeutet, können Imidsäureester zu Amiden gespalten werden³⁹. Diese und ähnliche Entalkylierungen, wie z.B. die Etherspaltung, werden häufig mit Brom- oder Iodwasserstoff in Eisessig durchgeführt⁵⁰. Eine weitere Methode ist die

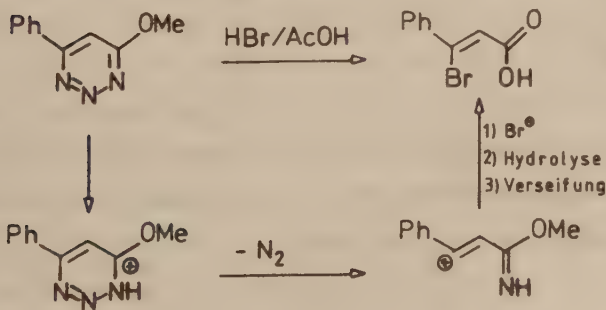
Etherspaltung mit Trimethyliodsilan (eine Übersicht vgl. Lit.53), das in situ aus Trimethylchlorsilan und Natriumiodid⁵¹ erzeugt werden kann. Eine neue, einfache Synthese von Trimethyliodsilan aus Trimethylchlorsilan mit Lithiumiodid beschreibt Lissel¹⁰⁵. In der Naturstoffchemie kommt außerdem noch Bortribromid als Reagenz zur Etherspaltung zum Einsatz¹⁰⁶.

1.3.5.2. Reaktionen der 1,2,3-Triazine 54

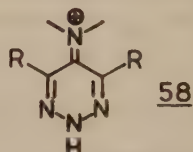
In Kapitel 1.3.1. wurden die mißglückten Versuche erwähnt, 32 und 33 zu 1,2,3-Triazinonen umzusetzen. Ein Grund konnte die Polyfunktionalität der eingesetzten 1,2,3-Triazine sein. Dies ist auszuschließen bei der Reaktion von 54a bzw. 54b.

Wird 54a mit Bromwasserstoff in Eisessig kurz erhitzt, so läßt sich nach alkalischer Aufarbeitung weder das Edukt, noch das gewünschte 1,2,3-Triazinon isolieren. Als einziges faßbares Produkt wird in schlechter Ausbeute β -Bromzimtsäure erhalten. Der mögliche Mechanismus der Entstehung der β -Bromzimtsäure ist in Schema VII wiedergegeben.

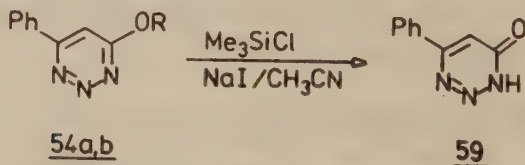
Schema VII Möglicher Bildungsmechanismus der β -Bromzimtsäure aus dem 1,2,3-Triazin 54a



Die Spaltung von 54a ist also unter sauren Bedingungen nicht durchzuführen. Es ist bekannt¹⁰, daß die Protonierung von tri-substituierten 1,2,3-Triazinen fast immer zur Zersetzung des Triazingerüstes führt. Die Instabilität der protonierten 1,2,3-Triazine wurde begründet mit einer zu großen sterischen Hinderung des zur Resonanzstabilisierung notwendigen Dialkylaminorestes (z.B. bei 58) in 5-Stellung. Eine Zersetzung von 1,2,3-Triaziniumsalzen wurde auch gefunden, wenn der Angriff des Protons am N-1(3)-Atom erfolgte¹². Für 54a ist die Protonierung am N-3 wahrscheinlich, da der einzige Donor-substituent dieses Systems benachbart zum N-3 steht.



In Abwesenheit von Säure, mit in situ hergestelltem Trimethylsilsilan, gelingt die Spaltung von 54a zu 59. 59 wird in geringer Ausbeute als farbloses, in Methylenchlorid schlecht lösliches Pulver erhalten. Trotz vieler Reinigungsoperationen konnte keine voll befriedigende Elementaranalyse angefertigt werden (spektroskopische Daten s.Tab. 16). Das korrekte Molekulargewicht wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum bewiesen.



59 kann auch durch Umsetzung von 54b synthetisiert werden, allerdings auch hier nur in mäßiger Ausbeute. Eine geringe Steigerung der Ausbeute gelingt durch Heißextraktion der schwach sauren, wäßrigen Lösung von 59 mit Methylenchlorid.

Tab. 16 Spektroskopische Daten des 1,2,3-Triazinons 59

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$	MS (m/e)
7.21-8.20(m, H-5 und Phenyl-H)	3060	396(2.50), s	173.058
8.90 (bs, 1H, NH)	1695	300(3.94)	145(-N ₂)
	1598	238(3.96)	
	1585		
	1560		

59 schmilzt bei 120°C unter Zersetzung. Versuche, das Azetinion 60 bzw. Abfangprodukte davon zu isolieren, scheiterten bisher, obwohl die N₂-Abspaltung im Massenspektrum von 59 beobachtet wird.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 59 erscheint das Signal, das dem H-5 zuzuordnen ist, unter dem Multiplett der Phenylprotonensignale. Es ist tieffeldverschoben gegenüber dem des H-5 im Spektrum von 54a. Bei 8.90 ppm findet sich ein breites Signal, das bei Zugabe von schwerem Wasser verschwindet und damit von dem Amidproton herührt. Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Spaltung an der Alkoxygruppe erfolgte, ist darin zu sehen, daß Signale, die den Protonen von Alkoxyresten zuzuordnen wären, im Protonenspektrum von 59 nicht erscheinen.

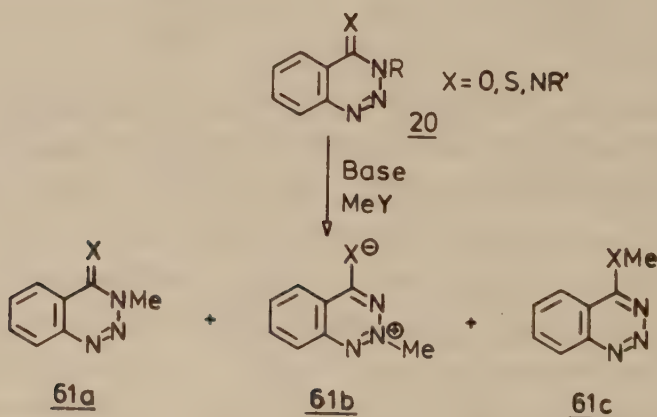
Ein wichtiger Hinweis auf die Struktur von 59 ist in seinem IR-Spektrum die Carbonylschwingung bei 1695 cm^{-1} , die in einem für Amide typischen Bereich liegt. Eine Bande in dieser Lage fehlt in den Spektren der Edukte 54a und 54b.

2. Reaktionen von 1,2,3-Benzotriazininderivaten

2.1. Allgemeines

Die Chemie der 1,2,3-Benzotriazinone 20 wird seit langem intensiv bearbeitet. Die industrielle Verwendung vieler Derivate als Herbizide, Fungizide, pharmazeutische Wirkstoffe und bei der Photographie stand dabei im Vordergrund¹. Von theoretischem Interesse sind sie unter anderem für Photolyse- und Pyrolyseversuche, die zu Benzazetinen bzw. Folgeprodukten führen^{27,28}.

Die Alkylierung von 1,2,3-Benzotriazinonen und -thionen ist bisher nur wenig untersucht. So ergibt die Umsetzung von 20 (R=H) mit Dimethylsulfat oder Alkyljodiden in Anwesenheit einer Base meist Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an 61a-c¹⁰⁷. Ein N-1-Alkylierungsprodukt wurde nie beobachtet. 61c (X=O) ist wenig stabil, 61c (X=S) ist stabil¹⁰⁸.



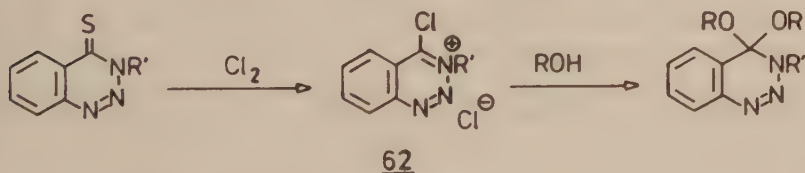
Vergleicht man die 1,2,3-Benzotriazinone 20 mit elektronisch ähnlichen, offenen Systemen, so ist dieser experimentelle Befund etwas überraschend. Triazene³¹ und Amidine¹⁰⁹ lassen sich glatt zu Triazenium- und Amidiniumsalzen umsetzen. Die Bildung dieser Sal-

ze würde der Alkylierung am N-1-Atom des Benzotriazinons entspre-



chen. Durch sperrige Substituenten am N-3 von 20 sollte der Angriff eines Elektrophils an der Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppe sterisch stark gehindert sein, sodaß die Alkylierung nur am N-1 erfolgen kann.

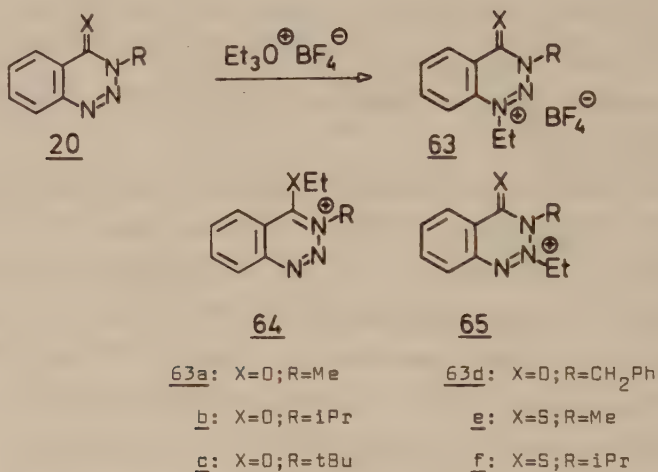
Im Hinblick auf Folgereaktionen wären jedoch auch die O- bzw. S-Alkylierungsprodukte von 20 ($R \neq H$) interessant. Ihre Reaktivität sollte vergleichbar sein mit der von Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten und Dimethylformamidacetalen¹¹⁰, die als C-1-Bausteine für Kondensationsreaktionen eingesetzt werden¹¹¹. Pöpperl¹¹² chlorierte 3-alkylsubstituierte 1,2,3-Benzotriazinthione zu den blaßgelben Benzotriazininiumsalzen 62, die in ihrem chemischen Verhalten den sehr reaktiven Amidchloriden¹¹³ entsprechen. Aber es gelangen



mit 62, neben der Hydrolyse zu 20, nur Umsetzungen mit Phenol und Brenzkatechin zu den entsprechenden Amidacetalen sowie die Reaktion mit Anilin zu einem Benzotriazinanil. Bei anderen Versuchen zersetzte sich das 1,2,3-Benzotriazingerüst und es entstanden nicht auftrennbare Produktgemische¹¹².

2.2. Alkylierung der 1,2,3-Benzotriazinone 20

Die Umsetzungen der nach Literaturvorschriften^{1,114} hergestellten Benzotriazinone und -thione 20 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat führen zu den 1,2,3-Benzotriaziniumsalzen 63a-f (spektroskopische Daten s.Tab. 17).



Tab. 17 Spektroskopische Daten der Salze 63a-f

Verb.	¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV-Vis (EtOH) λ _{max} (nm (lg ε))
<u>63a</u>	1.67 (t, 3H, J=7 Hz, NCH ₂ CH ₃) 4.12 (s, 3H, NCH ₃) 5.07 (q, 2H, J=7 Hz, NCH ₂ CH ₃) 8.25 (mc, 4H, Benzo-H)	1735 1060	325 (3.85) 274 (3.30) 239 (4.21) 230 (4.27)
<u>63b</u>	1.58 (d, 6H, J=7 Hz, NCH(CH ₃) ₂) 1.70 (t, 3H, J=7 Hz, NCH ₂ CH ₃) 5.03 (q, 2H, J=7 Hz, NCH ₂ CH ₃) 5.40 (sep, 1H, J=7 Hz, NCH) 8.33 (mc, 4H, Benzo-H)	1730 1055	326 (3.89) 273 (3.34) 239 (4.13) 227 (4.28)

Fortsetzung Tab. 17

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3\text{-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(EtOH) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>63c</u>	1.68(t, 3H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 1.80(s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$) 5.03(q, 2H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 8.21(mc, 4H, Benzo-H)	1730 1055	320(3.89) 260(3.69) 240(4.22) 232(4.25)
<u>63d</u>	1.68(t, 3H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 5.03(q, 2H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 5.65(s, 2H, NCH_2 -Phenyl) 7.40(mc, 5H, Phenyl-H) 8.32(mc, 4H, Benzo-H)	1735 1060	339(3.70) 255(3.89) 240(4.00) 224(4.35)
<u>63e</u>	1.73(t, 3H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 4.40(s, 3H, NCH_3) 5.05(q, 2H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 8.23(mc, 3H, H-6, 7, 8) 8.63(mc, 1H, H-5)	1220 1070	397(3.70), s 329(3.86) 293(4.03) 256(3.98) 224(4.29)
<u>63f</u>	1.57(d, 6H, J=7 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 1.68(t, 3H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 5.17(q, 2H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 6.27(sep, 1H, J=7 Hz, NCH) 8.27(mc, 3H, H-6, 7, 8) 8.67(mc, 1H, H-5)	1195 1060	380(3.71), s 331(3.87) 291(3.98), s 285(3.95) 254(3.96) 224(4.30)

Das isomere Salz 64e kann als Nebenprodukt von 63e $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden. In dem Spektrum des Rohprodukts 63e finden sich Signale, die auf Grund ihrer Lage Ethylthiogruppen zuzuordnen sind (3.80, q; 1.47, t). In dem Spektrum der umkristallisierten Verbindung sind diese

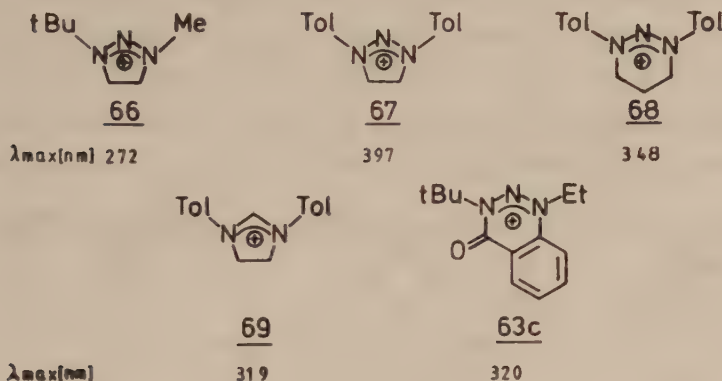
Signale nicht mehr festzustellen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Salze 63 zeigen erwartungsgemäß ein Multiplettssignal des H-5, tieffeldverschoben relativ zu den Signalen der anderen Aromatenprotonen (bei 63a-d nur geringfügig). Dieses Signalmuster findet sich auch in den Spektren der Edukte ¹¹⁵ sowie in denen von 1-Alkylcinnolonen ¹¹⁶ und ist charakteristisch für 4-Imino-, 4-Oxo- und 4-Thiono-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazine.

Die Strukturzuordnung von 63a-d stützt sich auch auf die IR-Spektren, die Carbonylbanden bei $1730\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ aufweisen. In den Spektren der Edukte findet man sie bei $1680\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$. Die Lage der Carbonylbanden von 63 ist also in den Bereich der Estercarbonylfrequenz verschoben. Ähnlich findet sich die CO-Bande in den IR-Spektren des Salzes 72²⁴ (1756 cm^{-1}) und des 1-Acetyl-4-dimethylaminopyridiniumchlorids ¹⁴ (1755 cm^{-1}). Die Struktur 65 kann jedoch durch die IR-Spektren grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Es ist aber äußerst unwahrscheinlich, daß die Alkylierung von 20c ($\text{R}=\text{tBu}$) zu 65c führt. Da die Alkylierung von 20c genauso leicht abläuft wie die der anderen 1,2,3-Benzotriazinone und die spektroskopischen Daten von 63c nicht von denen der Salze 63a,b,d abweichen, kann davon ausgegangen werden, daß das Produkt die Struktur 63 hat.

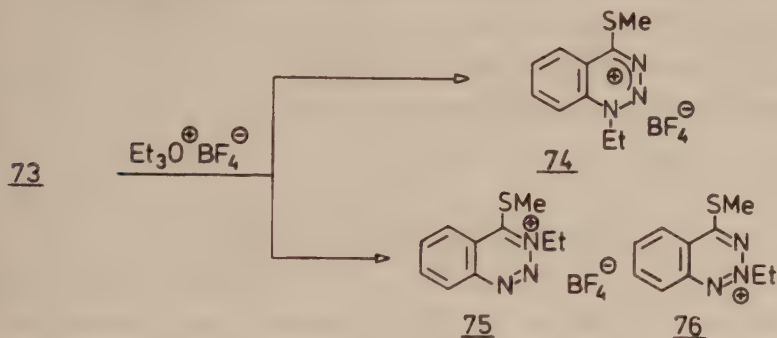
Die Verbindungen 63a-d sind farblos, 63e,f orange. Die UV-Vis-Spektren von 63a-d, gemessen in Ethanol, weisen längstwellige Absorptionsmaxima auf, die gegenüber denen der Edukte nur unwesentlich bathochrom verschoben sind ($5\text{--}10\text{ nm}$)¹⁰⁷. Die Elektronenspektren der cyclischen Triazeniumsalze 66–68³¹ zeigen, daß der Chromophor des Triazeniumkations ein längstwelliges Maximum er-

zeugt, das stark von den Substituenten und der Ringgröße abhängt.



66 hat ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 272 nm. Das UV-Vis-Maximum von 63c ist demgegenüber deutlich bathochrom verschoben (320 nm). Auch der Ersatz von Alkyl- durch Arylreste führt zu einer bathochromen Verschiebung (66 - 67). Geht man davon aus, daß der Einfluß der Aromatensubstituenten additiv ist, so errechnet sich pro Arylgruppe eine Verschiebung von ca. 60 nm. Wenn der Benzoring einen ähnlichen Einfluß auf das Absorptionsmaximum besitzt wie ein Phenyl- bzw. Tolyrest, so würde sich für 63c ein Wert von 330 nm ergeben. Der Effekt der Carbonylgruppe auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums im Spektrum von 63c ist aus den Daten der Salze 66-68 nicht zu bestimmen. Der Vergleich der UV-Vis-Daten von 70²⁴ und 71a zeigt jedoch, daß nur eine sehr geringe bathochrome Änderung des Absorptionsmaximums zu erwarten ist. Ein deutlicher Effekt tritt in den Spektren von 71c⁹⁰ und 72²⁴ auf. In 72 ist die Carbonylgruppe koplanar zu dem Kationenteil, in 70 und 71a wahrscheinlich nicht. Auch 63c ist sicherlich weitgehend planar, aber die Carbonylgruppe kann nicht in Konjugation zu dem Chro-

Die Alkylierung von 73 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat führt jedoch in guter Ausbeute zu 74. Die Isomeren 75 und 76 können nicht nachgewiesen werden (spektroskopische Daten s.Tab. 18).



Tab. 18 Spektroskopische Daten von 74

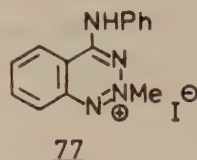
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(EtOH) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
1.92(t, 3H, $J=7$ Hz, NCH_2CH_3)	1600	353(3.75)
2.97(s, 3H, SCH_3)	1565	303(3.72), s
5.30(q, 2H, $J=7$ Hz, NCH_2CH_3)	1055	270(3.86), s
8.50(mc, 4H, H-Benzo)		247(4.25)
		222(4.19)

Die Struktur ergibt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 74. Es fällt auf, daß sich im Gegensatz zu den Spektren von 20 und 63 das Multiplettssignal, das den Benzoringprotonen zuzuordnen ist, als relativ scharfes Signal findet. Dies läßt vermuten, daß sich 74 strukturell von den bisher synthetisierten Salzen 63 unterscheidet. Es muß eine symmetrischere Struktur angenommen werden, die mit der von 75 nicht vereinbar ist.

Die orange Farbe von 74 deutet darauf hin, daß auch 76 auszuschließen ist, da 77, das 76 strukturell entspricht, als brau-

ne Nadeln beschrieben ist^{115,118} (ohne UV-Vis-Daten).

Der Farbunterschied könnte jedoch allein durch die verschiedenen Anionen ($\text{BF}_4^- - \text{I}^-$) begründet sein.

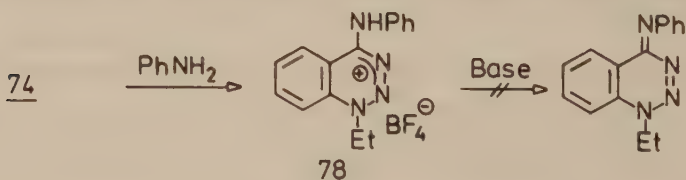


Durch chemische Reaktionen von 74 soll dessen Struktur gesichert werden.

2.3. Umsetzungen des 1,2,3-Benzotriaziniums Salzes 74

74 enthält das Strukturelement eines Diazavinamidiniumsalzes. Es ist also zu erwarten, daß es entsprechend den Vinamidinium-¹¹⁹ und den Azavinamidiniumsalzen¹²⁰ mit Nucleophilen umzusetzen ist. Diazavinamidiniumsalze sind bisher nicht bekannt. Die Reaktion von 74 mit Anilin sollte durch einen Vergleich des erhaltenen Produkts mit dem bekannten 77 die Struktur von 74 sichern.

Läßt man 74 mit einem geringen Überschuß an Anilin reagieren, so bildet sich das orange Salz 78 (spektroskopische Daten s.Tab.19).

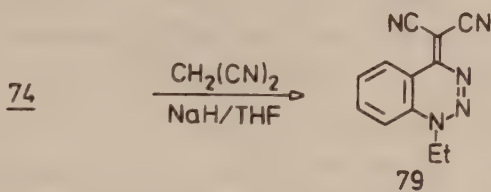


Die Deprotonierung von 78 mit verschiedenen Basen führte immer zu nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten. Dieses Verhalten von 78 läßt bereits einen Unterschied zu 77 erkennen, das glatt zu deprotonieren ist¹¹⁵. Das bekannte Salz 77 ist sehr gut löslich in 2N Salzsäure, 78 völlig unlöslich. Zusätzlich besteht ein Unterschied in der Farbe der beiden Verbindungen (78 orange,

77 braun). Diese Kriterien sollten ausreichend die getroffenen Strukturzuordnungen von 78 und 74 bestätigen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 78 zeigt wie die der Salze 63 ein tief-feldverschobenes Multiplettsignal, das dem H-5 zuzuordnen ist, allerdings überlagert von dem breiten Singulettsignal des N-H.

Durch die Reaktion von 74 mit Malononitril und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran kann das rote Merocyanin 79 hergestellt werden (spektroskopische Daten s.Tab. 19).



Tab. 19 Spektroskopische Daten von 78 und 79

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(EtOH) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>78</u>	1.75(t, 3H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 4.92(q, 2H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 7.53(mc, 5H, Phenyl-H) 8.30(mc, 3H, H-6, 7, 8) 8.83(mc, 2H, H-5, NH)	3330 1610 1570 1080	345(3.89) 307(3.94) 285(3.87), s 243(4.25) 214(4.40)
<u>79</u>	1.77(t, 3H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 4.70(q, 2H, J=7 Hz, NCH_2CH_3) 7.87(mc, 3H, H-6, 7, 8) 8.86(mc, 1H, H-5)	2210 2198 1600 1570 1520	435(3.85) 387(4.04) 373(4.05) 324(3.76) 280(3.79) 272(3.80) 227(4.41)
<u>79</u>	UV-Vis in CH_2Cl_2 : 488(3.73), s; 446(3.80)		

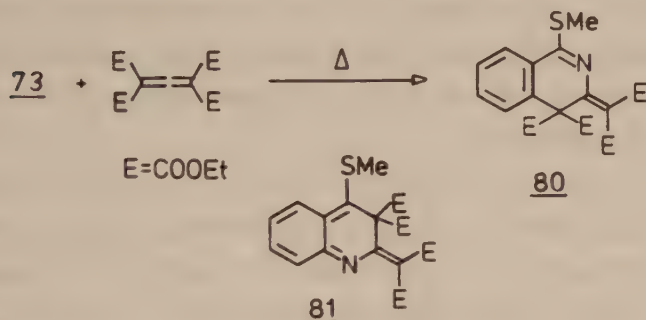
Im ^1H -NMR-Spektrum von 79 findet sich wieder das Multiplett-signal des H-5, das, wie bereits erwähnt, charakteristisch ist für das C=X-Strukturelement in 4-Stellung der 1,2,3-Benzotriazine (hier $\text{X}=\text{C}(\text{CN})_2$). Das Signal der Methylenprotonen erscheint bei 4.70 ppm. Es ist hochfeldverschoben gegenüber dem im Spektrum von 74 (5.30 ppm). Dies ist zurückzuführen auf das Verschwinden der positiven Partialladung am N-1-Atom in 74.

Das IR-Spektrum von 79 zeigt die Banden der Nitrilgruppen bei 2210 und 2198 cm^{-1} , typisch für das Dicyanmethylenstrukturelement⁶³. Die N=N-Valenzschwingungsbande kann nicht sicher zugeordnet werden, da sie bereits durch die C=C-Valenzschwingungen des Aromaten überlagert sein kann.

Die Elektronenspektren von 79 in Ethanol und Methylenchlorid zeigen einen geringen hypsochromen Solvenseffekt bei Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels, der bei Merocyaninen und Azoverbindungen häufig auftritt (vgl. Lit. 63, S. 37). Er spricht für einen vorwiegend polaren Grundzustand von 79¹²¹. Durch die Wechselwirkung mit einem polaren Lösungsmittel wird der Grundzustand stärker abgesenkt als der angeregte, unpolare Zustand. Daraus resultiert dann die hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bei wachsender Lösungsmittelpolarität.

Weitere Umsetzungen von 74 mit CH-aciden Verbindungen scheiterten, da bei längerer Reaktionsdauer zunehmend unkontrollierte Reaktionen eintraten. Längere Einwirkung von Natriumhydrid auf 74 führte zu nicht identifizierbaren Produktgemischen, ein Reaktionsverhalten, das auch bei anderen 1,2,3-Benzotriaziniumsalzen gefunden wurde¹¹². In Ausnahmefällen konnten dabei Triazene¹²² isoliert werden.

Ein anderes Reaktionsverhalten von 73, der Angriff des Elektrophils am N-3, zeigt sich bei seiner Umsetzung mit Tetracarboethoxyallen¹²³ in siedendem Xylol. In guter Ausbeute wird das gelbe Isochinolinderivat 80 isoliert (spektroskopische Daten s.Tab.20).



Tab. 20 Spektroskopische Daten von 20

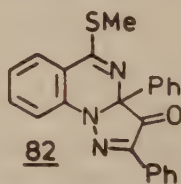
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\gamma(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(EtOH) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
1.13(t, 6H, J=7 Hz, $\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$)	1765	355(4.07)
1.25(t, 3H, J=7 Hz, $\text{C=CCOOCH}_2\text{CH}_3$)	1728	314(4.03)
1.37(t, 3H, J=7 Hz, $\text{C=CCOOCH}_2\text{CH}_3$)	1691	299(4.08)
2.53(s, 3H, S CH_3)		288(4.04)
4.06(q, 4H, J=7 Hz, $\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$)		279(3.98)
4.18(q, 2H, J=7 Hz, $\text{C=CCOOCH}_2\text{CH}_3$)		
4.33(q, 2H, J=7 Hz, $\text{C=CCOOCH}_2\text{CH}_3$)		
7.75(mc, 4H, H-Benzo)		

Die Strukturzuordnung des Produkts als 80 stützt sich auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Man findet drei verschiedene Triplettsignale im Verhältnis 1:1:2, die den Methylprotonen der Carboethoxygruppen zuzuordnen sind. Das gleiche Integrationsverhältnis zeigen auch die Quartetts der Methylenprotonen. Das Signal, das den Protonen des

Methylthioesteres zuzuordnen ist, findet sich bei 2.53 ppm und hat damit annähernd die gleiche Lage wie das entsprechende Signal im Spektrum von 73. Die Signale, die von den Benzoringprotonen herühren, erscheinen als Multiplett.

Das Vorliegen der Verbindung 81 ist unwahrscheinlich, da man von diesem o-Chinonderivat eine tiefere Farbe erwarten würde¹²⁹. Das UV-Vis-Spektrum des gelben 80 zeigt bei 355 nm das längstwellige Absorptionsmaximum.

Versuche, 73 mit Tolan sowie Isocyanaten und Isothiocyanaten umzusetzen, führten nicht zu 80 entsprechenden Produkten. Meist wurde 73 zurückgewonnen. Erwähnt sei, daß sich bei der kürzlich beschriebenen Reaktion von 73 mit Diphenylcyclopropenon¹²⁴ der Tricyclus 82 bildet. Auch bei dieser Umsetzung erfolgt der Angriff des Elektrophils also am N-3-Atom des 1,2,3-Benzotriazins.



3. Elektronenreiche 1,2,3-Triazine und 1,2,3-Triaziniumsalze

3.1. Allgemeines

Das Trichlor-1,2,3-triazin 7 kann, wie in Schema I der Einleitung skizziert, mit mehreren Nucleophilen zu elektronenreichen 1,2,3-Triazinen (z.B. 8) umgesetzt werden¹¹. Die Trisaminierung von 7 zu 6 gelingt nicht. Als Grund wird die sterische Hinderung des Drittangriffs des Amins in 5-Position des Triazingerüsts angeführt. Jede Reaktion dieser Donor-1,2,3-triazine mit Elektrophilen zu den 1,2,3-Triaziniumsalzen 9 erfolgt am N-2-Atom. Nur in Ausnahmen wurden N-1-substituierte Produkte formuliert, aller-

dings konnten diese niemals isoliert werden. Die Salze 9 wurden in der Regel als stabile, kristalline Verbindungen erhalten, deren Hydrolyse oder Umsetzung mit OH-Säuren zu den 5-Oxo- oder 5-Methylen-1,2,3-triazinen 10 führt. Die Hydrolyse der Salze 9 ($R'=Me$) gelang nicht, sie sind gut wasserlöslich. Die Kondensationsreaktionen beschränkten sich auf die Umsetzung mit Malononitril^{12,13}. Acceptorreste am N-2 setzen die Stabilität der 1,2,3-Triaziniumsalze 9 herab, meist wurden nur die Hydrolyseprodukte erhalten.

Jersak beobachtete¹⁰ bei der Synthese von Trisdimethylamino-1,2,3-triazin (6) dessen langsame Verfärbung unter Lichteinwirkung. Dies führte er auf eine Oxidation des 1,2,3-Triazins zurück, in Analogie zu der von Anilinen^{15,16}. Er versuchte jedoch nicht Oxidationsprodukte gezielt zu synthetisieren.

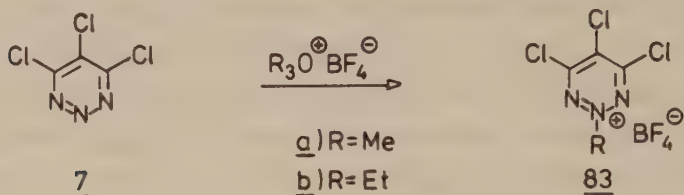
3.2. Reaktionen des Trichlor-1,2,3-triazins 7

Die Tatsache, daß aus Dialkylamino-1,2,3-triazinen 8 die Quaternärsalze 9 hergestellt werden konnten, gab den Anlaß, 7 durch Alkylierung in Trichlor-1,2,3-triaziniumsalze überzuführen. Diese sollten gegenüber Nucleophilen hochreaktiv sein, u.a. deshalb, weil der Raumanpruch der Chloratome in 4,6-Stellung des Triazingerüsts klein ist im Vergleich zu dem von 4,6-Dialkylaminogruppen.

Mit Methyljodid oder p-Toluolsulfonsäuremethylester reagiert 7 nicht. Mit Trimethyl- und Triethyloxoniumtetrafluoroborat entstehen dagegen in guten Ausbeuten die farblosen Salze 83.

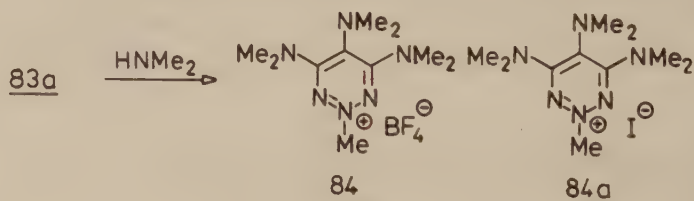
¹H-NMR- und elektronenspektroskopische Daten konnten von 83 nicht erhalten werden, da die Verbindungen schwerlöslich und äußerst

feuchtigkeitsempfindlich sind und sich in polaren Lösungsmitteln unter intensiver Violettfärbung zersetzen.



Die IR-Spektren von 83 zeigen Banden bei $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (BF_4^-) sowie die des 1,2,3-Triazingerüstes bei 1455 , 1290 und 825 cm^{-1} .

83a reagiert bereits bei -78°C mit Dimethylamin zum Tris-dimethylamino-1,2,3-triaziniumsalz 84, dessen spektroskopische Daten (s. Tab. 21) in guter Übereinstimmung mit denen des bekannten Iodids 84a¹⁰ sind.



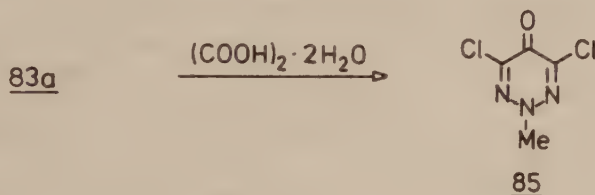
Tab. 21 Spektroskopische Daten von 84

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(MeOH) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
0.85(s, 12H, 4,6- NCH_3)	1530	436(3.85)
3.33(s, 6H, 5- NCH_3)	1425	300(4.09)
4.23(s, 3H, 2- NCH_3)	1050	221(4.05)

Die Umsetzung mit einem Äquivalent Amin führt ebenfalls nur zu 84. Ein 5-Dimethylamino-4,6-dichlor-1,2,3-triaziniumsalz kann nicht

nachgewiesen werden. Es sollte zuerst entstehen, da es Schönafinger nicht gelungen war aus dem 2-Methyl-4,6-dimethylamino-5-chlor-1,2,3-triaziniumiodid(9a) das dritte Chloratom gegen Amine auszutauschen. Da 84 glatt entsteht, muß der Primärangriff in 5-Position erfolgt sein.

Eine gezielte Hydrolyse von 83a zu 85(spektroskopische Daten s. Tab.22), ohne Violettfärbung der Reaktionslösung, gelingt mit Oxalsäuredihydrat in siedendem Methylenchlorid.



Tab. 22 Spektroskopische Daten des Triazinons 85

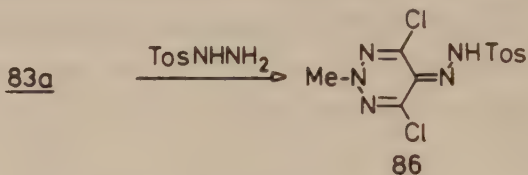
¹ H-NMR(CDCl ₃) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm ⁻¹)	UV-Vis(CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm)
4.20(s, NCH ₃)	1650 1490 1470	296

Im IR-Spektrum von 85 findet sich die CO-Valenzschwingung bei 1650 cm⁻¹. Sie liegt in dem Bereich der Carbonylbanden von Luti-
donen, γ-Pyridonen¹²⁵ und den bekannten 5-Oxo-1,2,3-triazinen¹³.

Die Thiolyse von 83a unter verschiedenen Bedingungen führt nicht zu dem gewünschten Thion, sondern liefert in schlechter Ausbeute ebenfalls 85.

Eine Umsetzung von 83a gelingt auch mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid. In guter Ausbeute wird das orange Tosylhydrazon 86 gebildet(spektroskopische Daten s.Tab.23). Eine korrekte Elementaranalyse

lyse konnte nicht erhalten werden, im Massenspektrum erscheint



jedoch der exakte Moleküllionenpeak mit dem zu erwartenden Chlor-isotopenmuster.

Tab. 23 Spektroskopische Daten des Hydrazons 86

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	MS (m/e)
2.53(s, 3H, p-CH ₃)	3100	349
4.43(s, 3H, 2-NCH ₃)	1640	347
4.60(bs, 1H, NH)		
7.40(d, 2H, J=10 Hz, m-H)		
7.80(d, 2H, J=10 Hz, o-H)		

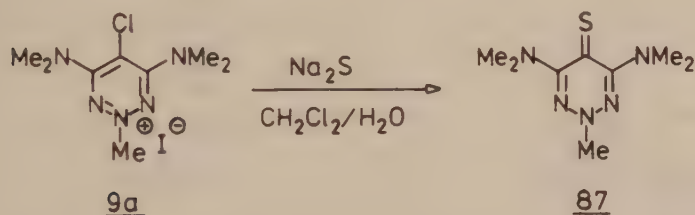
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 86 findet sich das Signal, das den Protonen der N-2-Methylgruppe zuzuordnen ist, bei 4.43 ppm. Es ist geringfügig tieffeldverschoben im Vergleich zu dem entsprechenden im Protonenspektrum von 85 (4.20 ppm).

Das IR-Spektrum von 86 zeigt eine C=N-Bande bei 1640 cm^{-1} .

Alle Versuche, 83a oder 83b mit CH-aciden Verbindungen umzusetzen, scheiterten ebenso, wie früher die Reaktionen des 4-Chlor-1,2,3-benzotriaziniumsalses 62¹¹². Es trat immer die schon erwähnte Violettfärbung von 83 auf. Ein identifizierbares Produkt konnte nie isoliert werden.

Wie auf Seite 64 beschrieben, kann das Salz 9a weder mit Aminen umgesetzt noch hydrolysiert werden, einzig die Reaktion mit Malo-

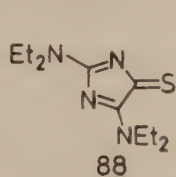
nonitril gelang. Wird jedoch 9a im Zweiphasensystem Wasser/Methylenchlorid mit Natriumsulfid bei Raumtemperatur gerührt, so bildet sich das rote Thion 87 (spektroskopische Daten s.Tab.24).



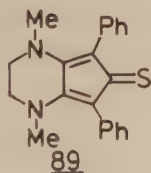
Tab. 24 Spektroskopische Daten von 87

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
3.10(s, 12H, 4,6-NCH ₃)	1500	512(3.41), s
4.10(s, 3H, 2-NCH ₃)	1088	465(4.03)
	(C=S)	348(3.69)
		321(3.98)

Verantwortlich für die rote Farbe von 87 ist die Schulter bei 512 nm in seinem Elektronenspektrum. Thioketone sind ausnahmslos farbig¹²⁶, die längstwelligen Banden in ihren UV-Vis-Spektren werden den verbotenen $n-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet¹²⁷. Die längstwellige Bande im Spektrum von 87 erscheint ähnlich intensiv ($\lg \epsilon = 3.41$), wie die in dem Spektrum von 88⁷¹, sehr viel intensiver wie die entsprechende im Spektrum von 89¹²⁸.

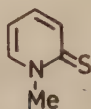


$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ 545 (3.54)



645 (2.72)

Die Elektronenspektren der Thiopyridone 90a und 90b zeigen Banden bei 341 und 333 nm⁹⁰ mit ebenso großer Intensität.



90a

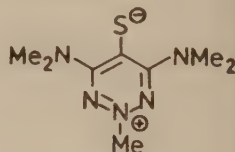


90b

$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ 341(3.91)

333(4.31)

Im ¹H-NMR-Spektrum von 87 findet sich das den N-2-Methylprotonen zuzuordnende Singulett bei 4.10 ppm. Es ist hochfeldverschoben zu dem entsprechenden Signal im Spektrum des Edukts 9a (4.57 ppm). Literaturbekannt ist, daß bei Thioketonen die polare Grenzstruktur, analog 87a, deutlich bevorzugt ist¹²⁹. Aufgrund der spektroskopischen Daten von 9a und 87 kann jedoch nicht ausgesagt werden, wie groß der Anteil der Grenzstruktur 87a am Grundzustand von 87 ist.



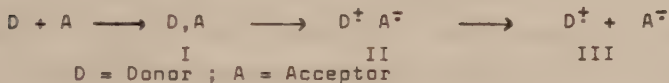
87a

4. Oxidation von 4,5,6-Trisdimethylamino-1,2,3-triazin- - Radikationen und CT-Komplexe

4.1. Allgemeines

Die Oxidationen von elektronenreichen, organischen Systemen (Donormolekülen) sind, wie bereits in der Einleitung erwähnt, seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen^{15,16,130}. In Abhängigkeit von dem Reduktionspotential des Aczeptormoleküls und

von dem Lösungsmittel können drei Stufen durchlaufen werden. Stufe I ist ein Charge-Transfer-Komplex, II ein Radikalienpaar und III freie Radikationen.



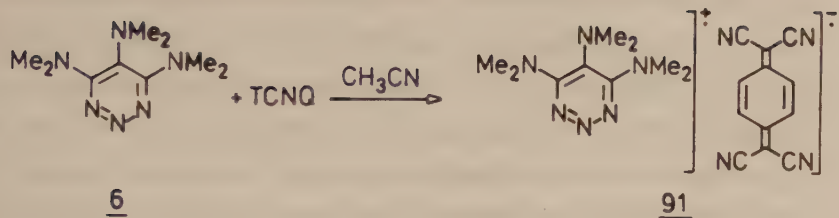
Die Lösungsmittelabhängigkeit zeigt sich z.B. bei der Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin mit p-Chloranil. In Cyclohexan führt sie zu einem CT-Komplex, in Methanol sind freie Radikationen nachzuweisen¹³¹. Bei der Oxidation des gleichen Diamins mit Brom entsteht Wurster's Blau^{131b}. Viele der Komplexe besitzen Halbleitereigenschaften¹³²; sie finden aber auch kommerziell Anwendung als organische Photoleiter¹³³, z.B. in elektrophotographischen Druckplatten. Auf die Dotierung von Polymeren wie Poly-N-vinylcarbazol mit Elektronenacceptoren (Iod, o-Chloranil, Tetracyanethylen und Tetracyanquinodimethan), die zu einer erheblichen Steigerung der Photoleitfähigkeit führt, sei hingewiesen¹³⁴. Die hohe elektrische Leitfähigkeit des Tetrathiafulvalen-Tetracyanquinodimethan-Komplexes (TTF-TCNQ) 12¹³⁵ gab Anlaß zur Suche nach weiteren organischen Leitern. Wudl¹³⁶ formuliert als eine Bedingung für die Möglichkeit elektrischer Leitfähigkeit organischer Verbindungen eine bestimmte Anordnung der Moleküle im Kristall. Die Donor- und Acceptormoleküle müssen in zueinander parallelen Stapeln angeordnet sein. Torrance¹³⁷ gibt an, daß ein nicht vollständiger Ladungsübergang in TCNQ-Donor-Komplexen notwendig sei, um elektrische Leitfähigkeit zu erhalten; auch Abweichungen von der 1:1-Stöchiometrie können zum Erfolg führen. Letzteres entspricht dann ungefähr der oben erwähnten Dotierung von Polymeren. Eine völlige

Übereinstimmung der Kriterien, die zu organischer Leitfähigkeit führen bzw. sie voraussagbar machen, ist in der Literatur nicht zu finden. Wudl's Modell wird aber größtenteils akzeptiert. Als Oxidationsmittel für neutrale aromatische und heteroaromatische Verbindungen zu Radikationen wurden neben elektronenarmen organischen auch viele anorganische Stoffe eingesetzt¹³⁸. Erwähnt seien konzentrierte Schwefelsäure¹³⁹, Antimonpentachlorid¹⁴⁰, Silberperchlorat¹⁴¹ und Bleitetraacetat mit Bortrifluorid-Zusatz¹⁴².

4.2. 7,7,8,8-Tetracyanquinodimethan (TCNQ) als Oxidationsmittel

Wie unter 4.1. erwähnt, sind TCNQ-Donor-Komplexe aufgrund ihrer Eigenschaften besonders interessant. Da die Stabilität dieser Komplexe meist sehr groß ist, war es naheliegend, das Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin 6 mit TCNQ umzusetzen. Die Frage war, ob das Reduktionspotential des TCNQ (0.19 V vs.SCE¹⁴³ bzw. 0.127 V¹⁴⁴) ausreicht, um 6 vollständig zum Radikalkation zu oxidieren oder ob es nur zur Ausbildung eines CT-Komplexes kommt.

Wird 6 zu der gelben Lösung des nach Literaturvorschrift¹⁴⁵ hergestellten TCNQ in wasserfreiem Acetonitril bei 50-60°C gegeben, so erfolgt innerhalb einer Stunde eine zunehmende Farbvertiefung. Obwohl bei der Umsetzung von TCNQ mit Donormolekülen normalerweise ein Niederschlag auftritt^{39,74}, ist das hier nicht der Fall. Nach Einengen der Lösung kann aus dem verbleibenden Rückstand nicht umgesetztes TCNQ weitgehend durch Sublimation entfernt und 91 daraus isoliert werden (spektroskopische Daten s.Tab. 25).

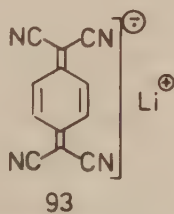
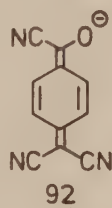


Da 91 nicht umkristallisiert werden konnte, wurde keine korrekte Elementaranalyse erhalten. Sie weist jedoch darauf hin, daß in 91 neben nicht vollständig abgetrenntem TCNQ- dies ist auch in den IR- und Elektronenspektren zu sehen - noch Spuren des Anions 92, das aus dem Radikaldianion des TCNQ entstehen kann¹⁴⁶, enthalten sind (die Summe der gefundenen Gewichtsprozente an C, H und N ist kleiner als 100).

Im ¹H-NMR-Spektrum von 91 finden sich nicht aufgelöste Signale in einem Bereich, in dem Aminomethylprotonensignale auftreten.

Das IR-Spektrum von 91 zeigt CN-Banden bei 2198 und 2186 cm⁻¹. Sie erscheinen damit bei gleicher Frequenz und ähnlich verbreitert wie die im Spektrum des Lithiumsalzes 93¹⁴⁷. Die TCNQ-Verunreinigung macht sich durch eine scharfe Bande bei 2211 cm⁻¹ bemerkbar.

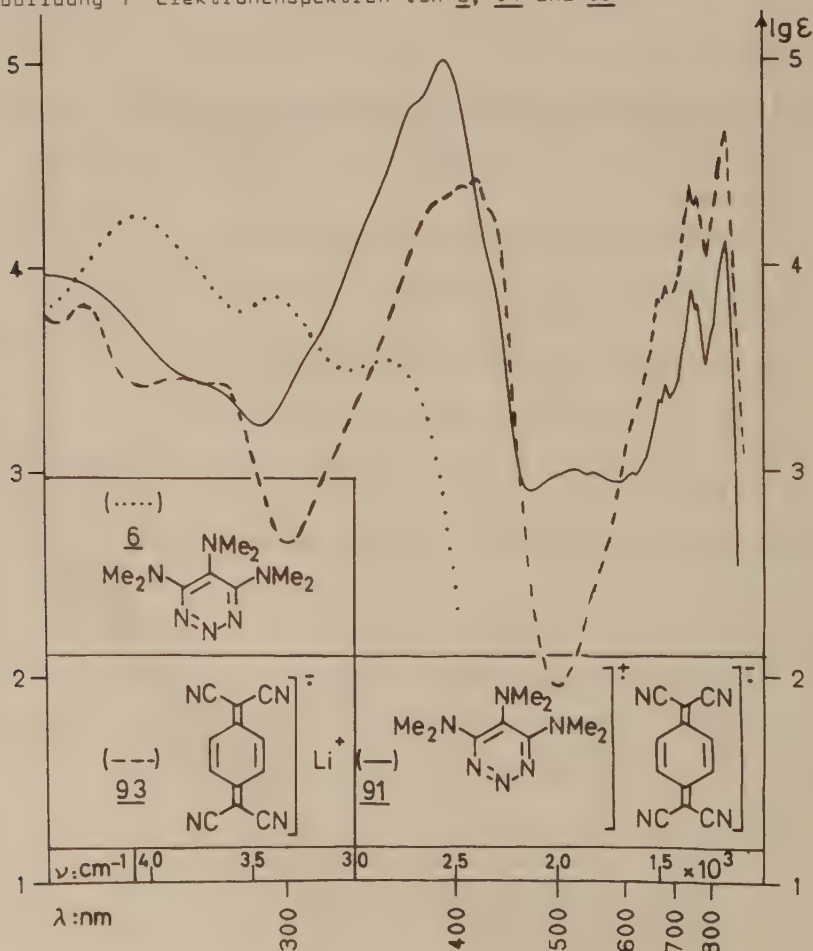
Tab. 25 Spektroskopische Daten von 91



¹ H-NMR(CD ₃ CN) δ(ppm)	2.87(bs, 12H); 3.23(bs, 6H)
IR(KBr) ν(cm ⁻¹)	2198; 2186
UV-Vis(CH ₃ CN) λ max(nm(1gε))	845(4.41); 820(4.30); 762(3.80); 745(3.87); 728(3.68) 698(3.38); 680(3.41); 664(3.34); 525(3.01); 395(5.01)

TCNQ-Radikalanionen haben sehr charakteristische Elektronenspektren. Mit Hilfe der UV-Vis-Spektren ist eindeutig zu entscheiden, ob ein Radikalanion, ein CT-Komplex oder komplexe Salze der Form $M^+(TCNQ^-)_n$ vorliegen¹⁴⁷. In Abbildung 1 werden die Elektronenspektren des TCNQ-Radikalanions 93, des 1,2,3-Triazins 6 und der Verbindung 91 miteinander verglichen. Es werden dazu die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgetragen.

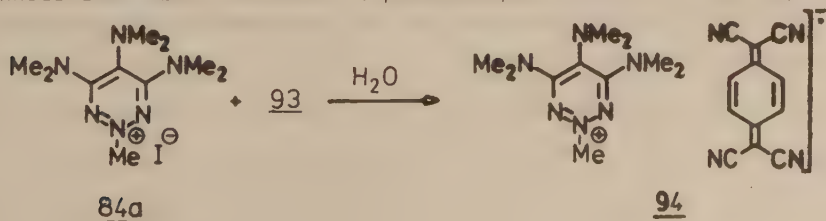
Abbildung 1 Elektronenspektren von 6, 91 und 93



Die zusätzlichen Banden im geplotteten Elektronenspektrum von 91 sind zum einen dem 1,2,3-Triazinradikalkation (525 nm) zum anderen dem TCNQ (396 nm) zuzuschreiben. Gegen ein Ionenpaar (vgl. Stufe II S.70) spricht der Befund, daß in einer Verdünnungsreihe keine Änderung der Extinktionskoeffizienten festzustellen war. Im Falle eines CT-Komplexes wären die unveränderten Banden von 6 und des TCNQ zu erwarten, neben intensitätsschwachen längerwelligen CT-Banden; er ist deshalb ebenfalls auszuschließen. 91 ist also als Salz aus einem Triazinradikalkation und einem TCNQ-Radikalanion zu beschreiben. Radikationen von 1,2,3-Triazinen waren bisher unbekannt.

Neben neutralen elektronenreichen Aromaten können auch kationische Systeme mit TCNQ oder dem Lithiumsalz 93 umgesetzt werden¹³⁷. Viele dieser Verbindungen zeigen Leitfähigkeiten, die sie zu den organischen Halbleitern einordnen lassen. Beispiele sind der 1:1-Komplex des TCNQ-Radikalanions mit dem N-Methylphenaziniumkation, der sogar eine dem TTF-TCNQ-Komplex 12 ähnliche Leitfähigkeit zeigt ($2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹⁴⁷ sowie der Komplex mit dem N-Methylacridiniumkation ($2\cdot 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹⁴⁸.

Wird das 1,2,3-Triaziniumiodid 84a¹⁰ in Wasser gelöst zu einer wäßrigen Lösung des Salzes 93 getropft, so bildet sich augenblicklich ein schwarzer Niederschlag, der abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert werden kann. In quantitativer Ausbeute wird 94, dessen Stöchiometrie sich aus der Elementaranalyse ergibt, in Form dunkelblauer Nadeln erhalten (spektroskopische Daten s.Tab. 26).



Tab. 26 Spektroskopische Daten von 94

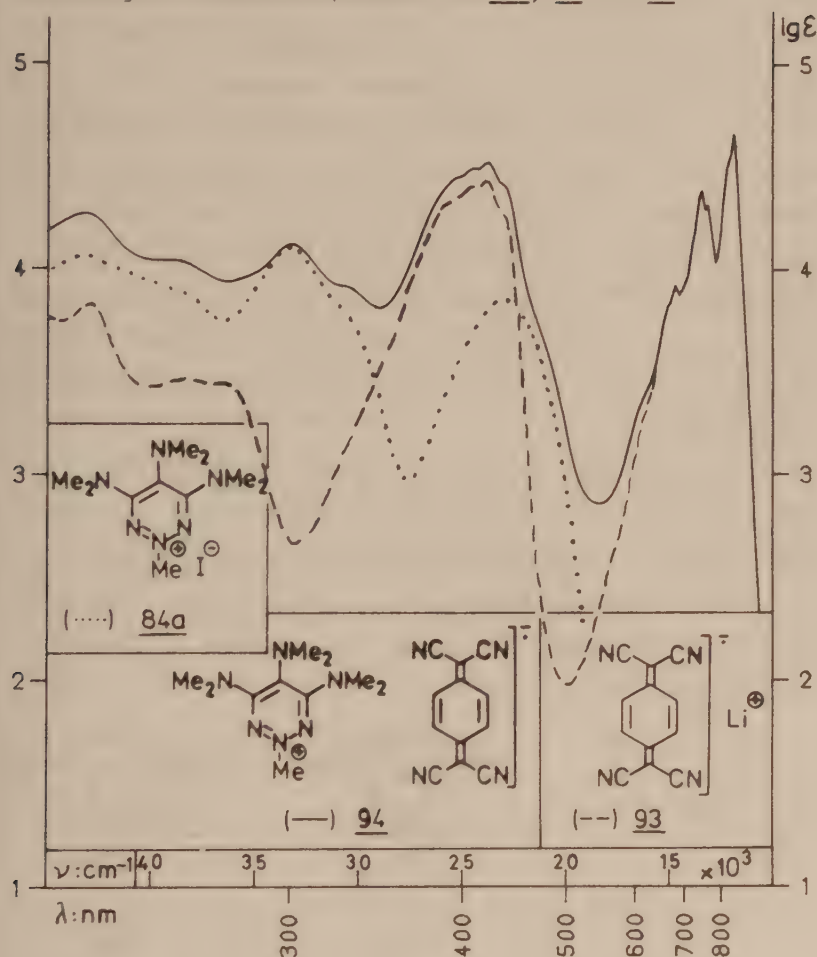
$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ $\delta(\text{ppm})$	2.73(bs, 12H, 4, 6-NCH ₃); 3.25(bs, 6H, 5-NCH ₃); 4.20(bs, 3H, 2-NCH ₃)
IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	2182; 2170; 1580
UV-Vis(CH ₃ CN) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$	845(4.65); 820(4.49); 762(4.31); 745(4.38); 728(4.19); 698(3.90); 680(3.92); 664(3.84); 436(4.35); 421(4.52); 408(4.49); 394(4.45); 328(3.92); 300(4.12); 280(3.95); 260(4.03); 235(4.24)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 94 finden sich schlecht aufgelöst Singulets, die den N-Methylprotonen zuzuordnen sind. Sie erscheinen bei gleicher chemischer Verschiebung wie die im Spektrum von 84a.

Das IR-Spektrum von 94 zeigt die Nitrilbanden bei 2170 und 2182 cm^{-1} . Sie sind damit zu etwas längeren Wellenzahlen verschoben verglichen mit denen in den Spektren von 91 und 93.

Das Elektronenspektrum von 94 weist deutlich die charakteristischen längstwelligen Absorptionsmaxima des TCNQ-Radikalanions auf sowie die, die auch in dem Spektrum von 84a erscheinen. In Abbildung 2 sind die UV-Vis-Spektren von 84, 93 und 94 in der Darstellungsweise, die schon in Abbildung 1 benutzt wurde, aufgeführt. Man sieht deutlich, daß sich durch die Addition der Banden in den Spektren von 84 und 93 das Spektrum von 94 ergibt.

Abbildung 2 Elektronenspektren von 84a, 93 und 94

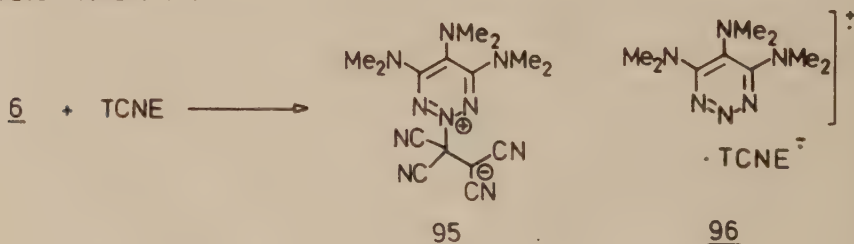


4.3. Tetracyanethylen (TCNE) als Oxidationsmittel

Schönafinger¹² beschreibt bei der Umsetzung von 6 mit TCNE oder Acetylen-carbonsäuredimethylester die Bildung nicht auftrennbarer Produktgemische. Unter dem neuen Aspekt der Synthese von Radikalkationen von 1,2,3-Triazin-en erschien eine erneute Untersuchung dieser

Reaktion lohnend. TCNE reagiert mit den meisten primären und vielen sekundären Aminen zu N-Tricyanovinylaminen¹⁴⁹, mit N,N-Dimethylanilin zu einem 4-Tricyanvinylierungsprodukt¹⁵⁰. Tertiäre Amine setzen sich mit TCNE zu Ammoniumsalzen des TCNE-Radikalanions um¹⁴⁴. Auch bei diesen Radikalionenkomplexen werden Halbleitereigenschaften gefunden. Ebenso wie aliphatische tertiäre Amine ergeben auch Pyridin¹⁵¹, Lutidin, Chinolin und p-Phenylendiamine¹⁵² bei der Reaktion mit TCNE und Tetracyanethan als Protonendonator Ammoniumsalze des TCNE-Radikalanions¹⁴⁴. Die Reduktionspotentiale von TCNQ und TCNE sind sehr ähnlich (0.127 V und 0.152 V)¹⁴⁴.

Rührt man äquimolare Mengen an 6 und TCNE einen Tag lang bei Raumtemperatur in wasserfreiem Acetonitril, so erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels und mehrmaligem Umfällen des Rückstandes aus Acetonitril/Ether in geringer Ausbeute die Verbindung 95 in Form eines schwarzen Pulvers (spektroskopische Daten s.Tab. 27).



Die Strukturzuordnung stützt sich auf die physikalischen Daten. Die Elementaranalyse beweist das Vorliegen eines 1:1- Addukts.

Ein ¹H-NMR-Spektrum kann weder in Acetonitril noch in Dimethylsulfoxid erhalten werden.

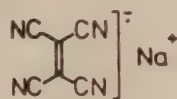
Das IR-Spektrum von 95 weist die Nitrilbande leicht verbreitert bei 2200 cm⁻¹ auf, damit scheidet die Struktur eines CT-Komplexes

Tab. 27 Spektroskopische Daten des Dipols 95

IR(KBr)	2200;1690
$\nu(\text{cm}^{-1})$	
UV-Vis(CH_3CN)	612(4.31);366(3.96);254(4.45)
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$	

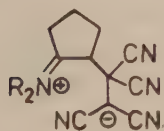
aus, da dann eine CN-Bande bei niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten ist (TCNE : $\nu_{\text{CN}}=2130 \text{ cm}^{-1}$)¹⁴⁹. Im Spektrum des Natriumsalzes

97 finden sich starke Banden bei 2207, 2184 und 1365 cm^{-1} , diese sind in dem von 95 nicht festzustellen, sodaß das Vorliegen eines TCNE-Radikalanions ausgeschlossen werden muß. Ein



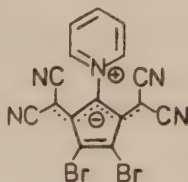
97

Problem ist allerdings die Verbreiterung der Nitrilbande, die mit dem TCNE-Radikalanion zu vereinbaren wäre (vgl. ν_{CN} des TCNQ-Radikalanions). Die CN-Banden in den Spektren der vergleichbaren 1,4-Dipole 98¹⁵³, 99^{154,155} und 100¹⁵⁶ erscheinen bei den unten angeführten Lagen relativ scharf. Aufgrund des IR-Spektrums kann die



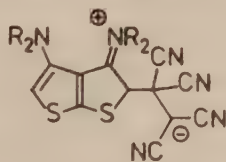
98

$\nu(\text{cm}^{-1})$ 2170,2110



99

2200



100

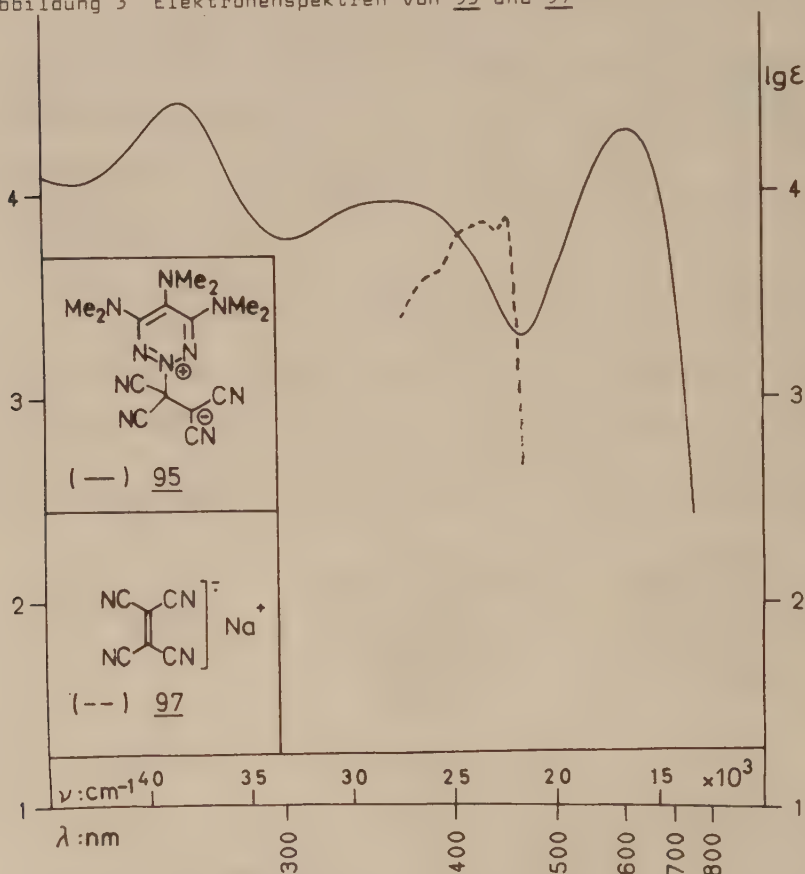
2195

Struktur von 95 also nur mit Einschränkung bewiesen werden.

Das in Abbildung 3 dargestellte Elektronenspektrum von 95 zeigt ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 612 nm($\lg \epsilon = 4.31$). Der Extinktionskoeffizient ändert sich auch bei zunehmender Verdün-

nung der Meßlösung nicht; daraus folgt, wie bereits aus den IR-Daten ermittelt, daß kein CT-Komplex vorliegt. In Analogie zu der Strukturzuordnung von 91 ist in Abbildung 3 das UV-Vis-Spektrum von 95 dem des Natriumsalzes 97 gegenübergestellt.

Abbildung 3 Elektronenspektren von 95 und 97

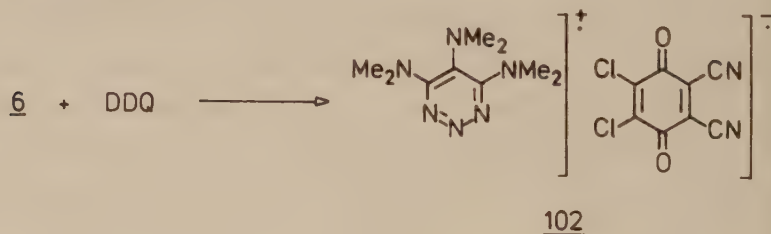


Der Vergleich der beiden Spektren läßt deutliche Unterschiede erkennen. Das Vorliegen des Triazin-TCNE-Radikalionenkomplexes 96

4.5. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel

Es ist bekannt, daß DDQ (Reduktionspotential 0.50 V) ein ähnlich starker Elektronenacceptor ist wie TCNQ¹⁵⁹. Neben CT-Komplexen des DDQ mit Benzol, Anilin¹⁶⁰, Perylen und vielen anderen Aromaten¹⁶¹ sind auch ionische Komplexe mit Phenothiazinen¹⁵⁹ und p-Phenylendiaminen¹⁶¹ beschrieben. Alle DDQ-Komplexe besitzen Halbleitereigenschaften ($\rho = 10^{-3} - 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Der DDQ-Komplex mit Perylen ist diamagnetisch, der mit p-Phenylendiamin paramagnetisch¹⁶².

Die Umsetzung von 6 mit DDQ in wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemperatur führt zu dem schwerlöslichen, leuchtend roten Komplex 102 (spektroskopische Daten s. Tab. 28). Die Elementaranalyse von 102 läßt auf ein 1:1-Addukt schließen.



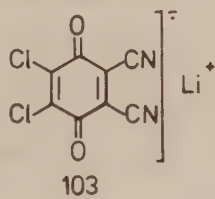
Tab. 28 Spektroskopische Daten von 102

IR(KBr)	2200; 1580; 1195; 1050
$\nu(\text{cm}^{-1})$	
UV-Vis(CH_3CN)	483(4.07); 358(3.65); 304(4.07); 254(4.21)
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$	

Ein ^1H -NMR-Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit von 102 nicht angefertigt werden.

Im Gegensatz zu den Elektronenspektren der Donor-Acceptor-Komplexe mit TCNQ sind die von Donor-DDQ-Komplexen meist uncharakteristisch und können deshalb nicht zur Strukturbestimmung herangezogen werden^{159a}. Die Unterscheidung von CT- und ionischen Komplexen wird hier ausschließlich auf Grund der IR-Spektren vorgenommen.

Die IR-Spektren von DDQ-CT-Komplexen setzen sich aus den Spektren der beiden Komponenten zusammen¹⁶³. Im IR-Spektrum von 102 findet sich eine starke Nitrilbande bei 2200 cm^{-1} (4.50μ). DDQ zeigt ebenfalls eine Bande bei 4.50μ , jedoch mit sehr geringer Intensität. Sie ist deshalb nur schwer zu erkennen. Die CN-Bande im Spektrum des Lithiumsalzes 103 erscheint bei gleicher Wellenzahl sehr intensiv. Die Carbonylbande im Spektrum von 102 zeigt die erwartete Verschiebung zu der im DDQ-Spektrum. In letzterem findet sie sich bei 6μ , in dem Spektrum des Radikalanionsalzes 103 bei 6.4μ , in dem von 102 bei 6.35μ . Die anderen literaturbekannten charakteristischen Banden von 103 sind, teilweise geringfügig verschoben, im Spektrum von 102 ebenfalls wiederzufinden.

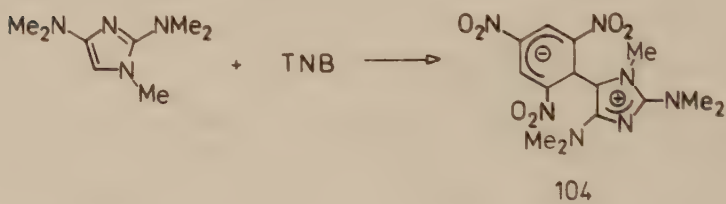


Damit kann der Verbindung 102 eindeutig die ionische Struktur zugeordnet werden.

4.6. 4,6-Dinitro-benzofuroxan-1-oxid(DNBF) als Oxidationsmittel

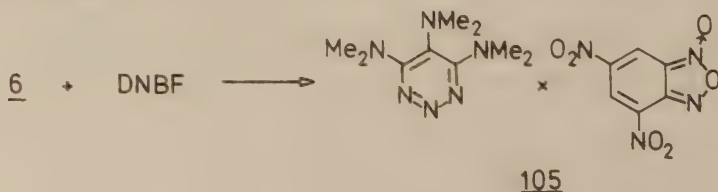
Obwohl die Synthese des DNBF bereits 1892¹⁶⁴ beschrieben wurde, konnte die Struktur erst 1962 bewiesen werden¹⁶⁵. Seit diesem Zeitpunkt wird DNBF häufig eingesetzt, um stabile, allerdings

auch explosive Meisenheimer-Komplexe zu synthetisieren¹⁶⁶, die als Modelle für die nucleophile aromatische Substitution aktuelle Forschungsobjekte sind¹⁶⁷. DNBF ist ein sehr viel stärkeres Elektrophil als 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB)¹⁶⁸. So ist nicht verwunderlich, daß kürzlich mit DNBF ein zwitterionischer Meisenheimer-Komplex (mit Imidazol) spektroskopisch nachgewiesen werden konnte¹⁶⁹. Als Zwischenstufen wurden solche Komplexe bei den Reaktionen von aliphatischen und aromatischen Aminen sowie von Amidinen mit elektrophilen Aromaten wie Di- und Trinitrobenzol formuliert¹⁷⁰. Aus TNB und dem elektronenreichen 1-Methyl-2,4-bisdimethylamino-imidazol erhielt Schelble¹⁷¹ erstmals einen zwitterionischen, kristallinen Meisenheimer-Komplex (104), dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde¹⁷².



Tertiäre aliphatische Amine reagieren nicht mit TNB oder DNBF zu Meisenheimer-Komplexen. Elektronenreiche Benzole, wie z.B. 1,3,5-Trisdimethylaminobenzol, bilden mit TNB CT-Komplexe¹⁷³.

Bei der Umsetzung des Trisdimethylamino-1,2,3-triazins 6 mit DNBF in Methylenchlorid erhält man den CT-Komplex 105 in Form kleiner Quader mit bläulichem Oberflächenglanz (spektroskopische Daten s.Tab. 29).



Tab. 29 Spektroskopische Daten des CT-Komplexes 105

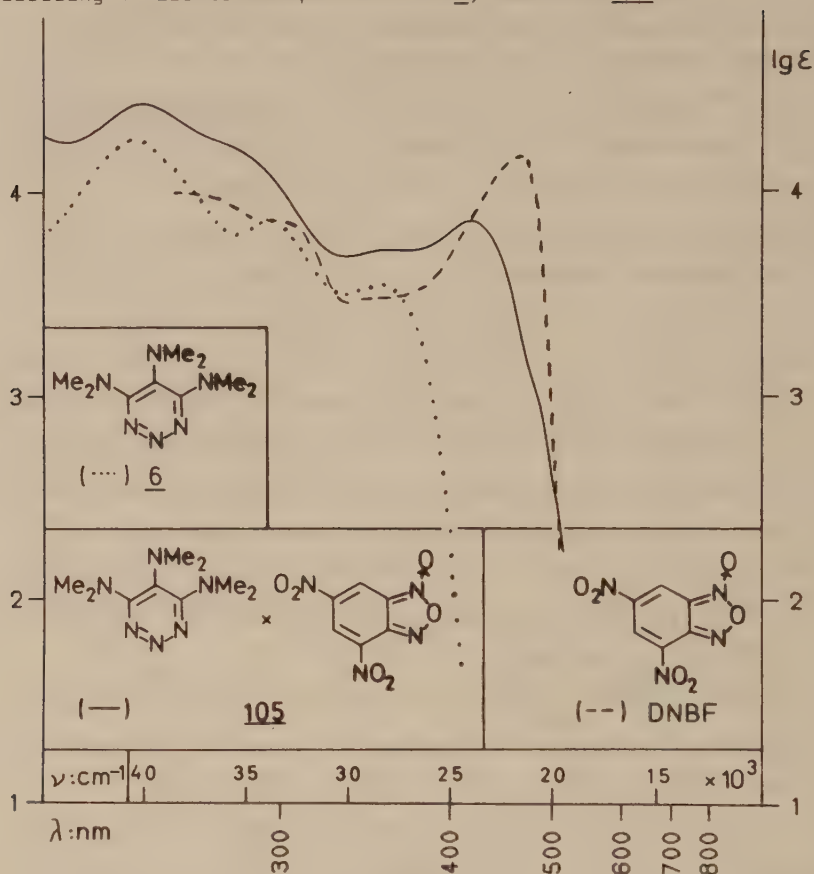
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
2.79(s, 6H, 5- NCH_3)	2880	470(3.15)
2.95(s, 12H, 4, 6- NCH_3)	1630	418(3.86)
8.88(s, 1H, H-5-Furoxan)	1530	350(3.72)
8.98(s, 1H, H-7-Furoxan)		282(4.22)
		248(4.43)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 105 finden sich zwei Signale bei 8.88 und 8.98 ppm, die den aromatischen Protonen des DNBF zuzuordnen sind. Ein Meisenheimer-Komplex ist damit auszuschließen, da dann eines dieser Signale bei 5-6 ppm zu erwarten wäre ($\text{sp}^3\text{-H}$)^{169,172}. Auch die Signale, die von den Protonen der Dimethylaminogruppen herrühren, erscheinen bei fast gleicher chemischer Verschiebung wie die im Spektrum von 6.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden häufig zur Konstitutionsaufklärung von Meisenheimer-Komplexen herangezogen¹⁷⁴. Wegen der geringen Löslichkeit von 105 konnte es hier nicht erhalten werden.

Die Elektronenspektren von 6, DNBF und 105 sind in Abbildung 4 aufgeführt. Deutlich sind im Spektrum von 105 alle Banden der Einzelkomponenten 6 und DNBF wiederzufinden. Das längstwellige Maximum im Spektrum des DNBF (468 nm) ist in dem von 105 nur als Schulter bei 470 nm zu erkennen. Dem Charge-Transfer wird also die Bande bei 418 nm zugeordnet. Beweisend dafür ist auch, daß mit zunehmender Verdünnung der Meßlösung von 105 der Extinktionskoeffizient der Schulter bei 470 nm steigt, zugleich aber der der Bande bei 418 nm fällt.

Abbildung 4 Elektronenspektren von 6, DNBF und 105



Auch das IR-Spektrum von 105 beweist das Vorliegen eines CT-Komplexes. Die Banden der beiden Edukte sind, teilweise geringfügig verschoben, im Spektrum von 105 wiederzufinden. Die Verschiebung der Banden der Nitrogruppen zu größeren Wellenzahlen, die in den Spektren von Meisenheimer-Komplexen auftritt¹⁷⁵, ist hier nicht zu finden.

5. 1,2,3-Triazinio- und Pyridinio-carbeniumionen

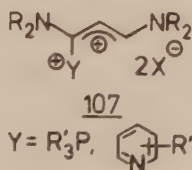
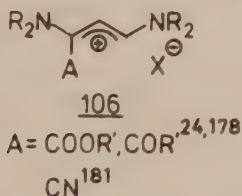
5.1. Synthese und Reaktionen von 1-Onio-vinamidiniumsalzen

Oniogruppen, wie z.B. der R_3N^+ -Rest, gehören zu den stärksten Acceptorsubstituenten. Die Nitrogruppe kann wegen der semipolaren NO-Bindung als Grenzfall auch noch zu dieser Substituentenklasse gezählt werden. Als ein Maß für die Wirkung eines Substituenten auf das Grundsystem lassen sich die Hammett'schen Substituentenkonstanten (σ_m, σ_p)¹⁷⁶ oder die pK_s -Werte heranziehen¹⁷⁷, die in Tabelle 30 aufgeführt werden.

Tab. 30 Substituentenkonstanten von Oniogruppen und pK_s -Werte oniosubstituierter Methane^{a)}

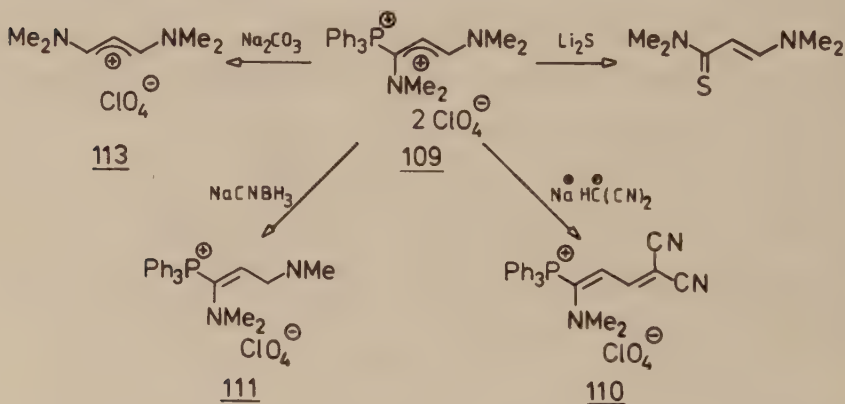
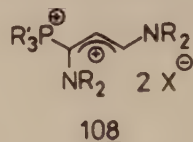
R	Me_2S^+	Me_3P^+	Me_3N^+	O_2N	Lit.
σ_m	1.00	0.74	0.88	0.71	176
σ_p	0.90	1.14	0.82	0.78	176
pK_s	18	20	30	10	177
a) pK_s -Wert von CH_3R ; vgl. pK_s von CH_4 : 40					

1-acceptorsubstituierte Vinamidiniumsalze (vinyloge Amidiniumsalze^{119f}), insbesondere solche des Typs 106, sind seit kurzem bekannt; sie wurden mit zahlreichen Nucleophilen umgesetzt¹⁷⁸.



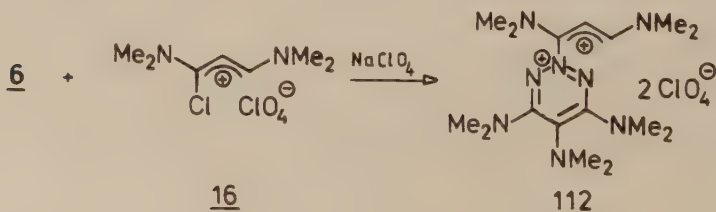
Kujath²² synthetisierte die 1-Phosphonio- und 1-Pyridinio-vinamidiniumsalze 107 als erste Vertreter von 1-oniosubstituierten Vinamidiniumsalzen. Die spektroskopischen Daten, insbesondere die

P/H-Kopplungskonstanten in den ^1H -NMR-Spektren, beweisen, daß die phosphoniosubstituierten Salze 107 in der Sichelform 108 vorliegen. Die Konformation der Pyridinovinamidiniumsalze 107 konnte nicht bestimmt werden. Die Reaktionen des Triphenylphosphonio-vinamidiniumsalzes 109 mit Nucleophilen, die nachstehend wiedergegeben sind, zeigen die Ambifunktionalität dieses Systems²².



Da sich das Trisdimethylamino-1,2,3-triazin 6 als gutes Nucleophil erwies¹², konnte man erwarten, daß es auch mit dem Chlorvinamidiniumsalz 16 reagieren würde.

Werden 6 und 16 unter Zugabe von Natriumperchlorat in wasserfreiem Acetonitril über Nacht gerührt, so entsteht in 80% Ausbeute das Dikationsalz 112 (spektroskopische Daten s.Tab. 31).



Tab. 31 Spektroskopische Daten von 112

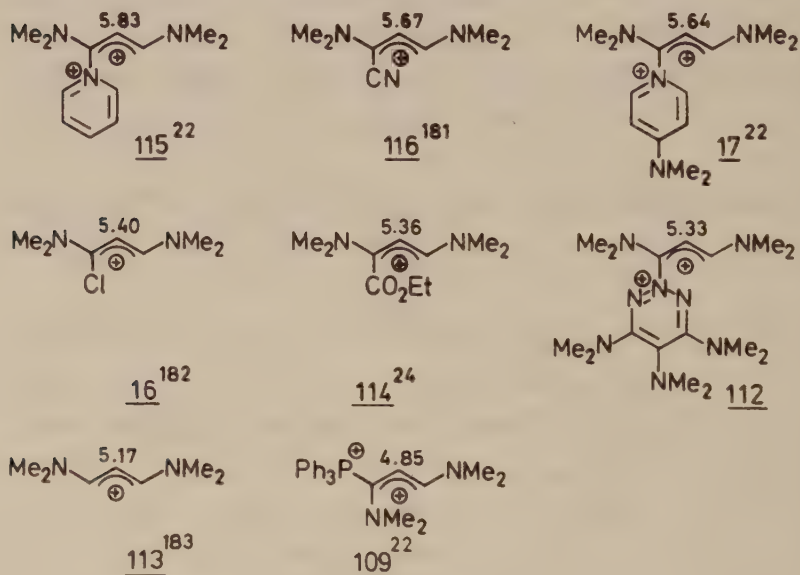
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg(\epsilon)))$
2.80(s, 12H, Triazin-4,6-NCH ₃)	1632	500(4.08)
3.15(s, 6H, Vinam.-3-NCH ₃)	1595	340(4.12)
3.22(s, 3H, Vinam.-1-NCH ₃)	1530	304(4.48)
3.38(s, 3H, Vinam.-1-NCH ₃)	1085	238(4.24)
3.70(s, 6H, Triazin-5-NCH ₃)		
5.33(d, 1H, J=9 Hz, H-2)		
7.85(d, 1H, J=9 Hz, H-3)		

Wie quaternäre Ammoniumsalze ¹⁷⁹(Phasentransferkatalysatoren) ist 112 in der Lage, anorganische Salze in die organische Phase überzuführen. Wird nach Abdestillieren des Acetonitrils die Reaktionsmischung in Methylenchlorid aufgenommen, so ist das bei der Umsetzung von 6 mit 16 entstandene Natriumchlorid und überschüssiges Natriumperchlorat fast vollständig gelöst, selbst bei Waschen der organischen Phase mit Wasser können die anorganischen Salze nur teilweise herausgelöst werden. Ihre Abtrennung von 112 gelingt erst durch fraktionierte Kristallisation. 112 bildet rote Quader und zersetzt sich bei 212°C, wie auch 109, explosionsartig.

Der Beweis für die all-trans-Anordnung des Vinamidiniumsystems in 112 wird in Kapitel 5.2. durch die spektroskopischen Daten der dort beschriebenen Verbindungen erbracht.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 112 findet sich das dem H-3 zuzuordnende Dublett bei 7.85 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9 Hz, deren Betrag, Planarität des Vinamidiniumrestes vorausgesetzt, auf eine trans-Anordnung der beiden Protonen H-3/H-2 hindeutet ¹⁸⁰. Die Signallage des H-2 kann als Maß für die Acceptorwirkung des Triazi-

niumsubstituenten herangezogen werden. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der unten angeführten Salze zeigt, daß der Triaziniumrest (112) eine schwächere Acceptorwirkung auf das Allylkationsystem ausübt als der Pyridiniumsubstituent(115). Der Ethoxycarbonylrest



(114) hat eine ähnliche Acceptorstärke. Die Abstufung nach abnehmender Acceptorwirkung 115>17>112 oder 116>114>113 entspricht den Erwartungen. Die Einordnung von 16 ist dagegen nicht ganz selbstverständlich. Die chemische Verschiebung des H-2-Signals im Spektrum von 109 weicht deutlich ab von denen der anderen aufgeführten Salze, hierin dokumentiert sich die andersartige Konformation (Sichelformanordnung) von 109²².

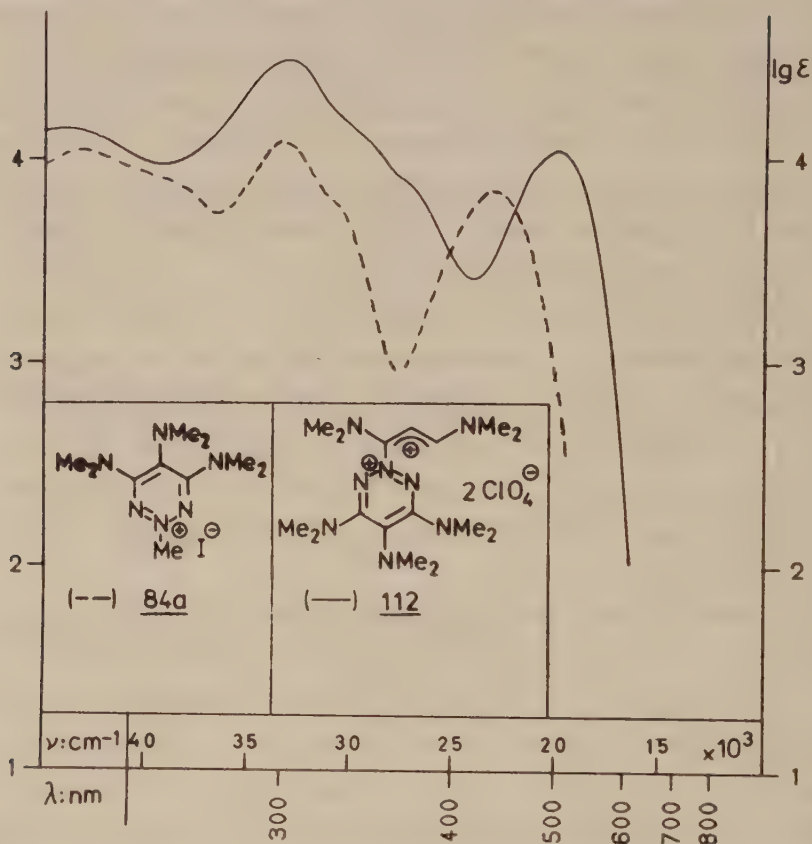
Die Signale im Protonenspektrum von 112, die den Dimethylamino-gruppen des 1,2,3-Triaziniumrestes zuzuordnen sind, haben fast die gleichen chemischen Verschiebungen wie diejenigen im Spektrum

des 2-Methyl-trisdimethylamino-1,2,3-triaziniumsalzes(84). Daraus kann geschlossen werden, daß der Triazinring orthogonal zu dem Vinamidiniumsystem steht. Die Signale, die von den Dimethylaminoprotonen des Vinamidiniumrestes in 112 herrühren, finden sich bei 3.15, 3.22 und 3.38 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:1:1. Lage und Intensität dieser Signale entsprechen denen im Spektrum des 1-Pyridiniovinamidiniumsalzes 115.

Verantwortlich für die Farbe von 112 ist sein längstwelliges Absorptionsmaximum im Elektronenspektrum bei 500 nm. Verglichen mit den Maxima der Salze 17(298 nm), 109(369 nm) und 114(327 nm)²⁴ ist es stark bathochrom verschoben. Auch im Vergleich zum 1,2,3-Triaziniumsalz 84(436 nm) ist noch eine bathochrome Verschiebung festzustellen. In Abbildung 5 sind die Elektronenspektren der Salze 84 und 112 wiedergegeben.

Aus dem Vergleich der abgebildeten Spektren ergibt sich, daß das Vinamidiniumsystem in 112 eine Absorptionsbande(Schulter) bei 374 nm besitzt. In einem ähnlichen Bereich absorbieren die Salze 116(350 nm) und 115(319 nm). Da das Spektrum von 84 seine längstwellige Bande bei 436 nm aufweist, muß diejenige bei 500 nm im Spektrum von 112 vom Triaziniumrest herrühren. Bei Pyridiniovinamidiniumsalzen wie 115 und 107(R' = p-Cl, m-CH₃) findet man Banden, die einem intramolekularen Charge-Transfer zuzuordnen sind. Eine analoge CT-Bande erscheint im Spektrum eines 1-Isochinoliniovinamidiniumsalzes. Es handelt sich in allen Fällen um einen Ladungsübergang vom Vinamidinium- auf das Pyridiniumsystem. Daß dies so ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß eine Abhängigkeit der Lage und Intensität dieser Absorptionsbande von der Acceptorstärke des Pyridiniumsubstituenten festgestellt wurde. Dementsprechend

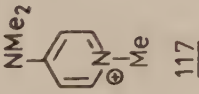
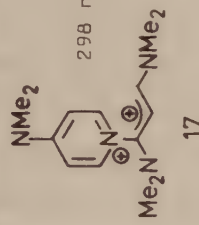
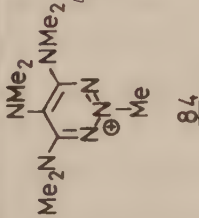
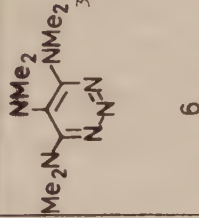
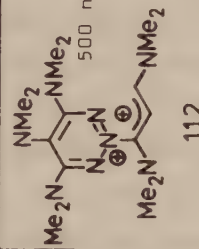
Abbildung 5 Elektronenspektren der Salze 84 und 112



beobachtet man diese CT-Bande nicht mehr im Dimethylaminopyridiniovinamidiniumsalz(17). Aus dieser Argumentation ergibt sich zwingend, daß die Bande bei 500 nm im Spektrum von 112 nicht von einem intramolekularen Charge-Transfer herrühren kann.

Alle 1,2,3-Triazine und 1,2,3-Triaziniumsalze sind "farbiger" als entsprechende Pyridiniumsalze. Der Vergleich von 6 mit 15 dokumentiert dies(siehe Tab. 32). Sowohl im Triazin- als auch im Pyridinsystem erbringt die Quaternärisierung eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums, allerdings mit stark

Tab. 32 Vergleich der HMO- und UV-Vis-Daten der Pyridin- und Triazinverbb. 6, 15, 17, 84, 112, 117

 117 282 nm = 35.5 kK LUMO - .678 HOMO 1.028 $\Delta_1 = 1.715 \text{ B}$	 15 260 nm = 38.5 kK - .92E - .861 $\Delta_2 = 1.787 \text{ B}$	 17 298 nm = 33.6 kK
$\Delta_2 - \Delta_1 = -.072 \text{ B}$		$\Delta\lambda_{\text{max}} (15/17) = 4.9 \text{ kK}$
 84 436 nm = 22.9 kK LUMO - .457 HOMO - .747 $\Delta_3 = 1.204 \text{ B}$	 6 352 nm = 28.4 kK - .779 - .638 $\Delta_4 = 1.417 \text{ B}$	 112 500 nm = 20.0 kK
$\Delta_4 - \Delta_3 = -.213 \text{ B}$		$\Delta\lambda_{\text{max}} (6/112) = 8.4 \text{ kK}$

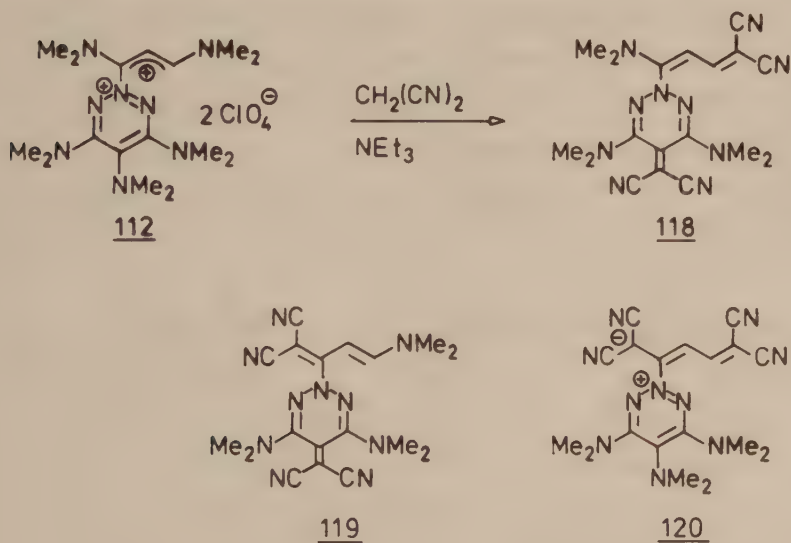
unterschiedlicher Größe. Im Pyridinfall ist sie bei der Methylierung (15--117) 3.0 kK(22 nm), im 1,2,3-Triazinfall (6--84) 5.5 kK (84 nm), also 1.82 mal größer.

Der Methylierung entspricht die Quaternärisierung mit dem Vinamidiniumsystem (15--17 und 6--112). Der bathochrome Effekt ist bei den Vinamidiniumsalzen 17 und 112 bzgl. der Wellenlängen noch ausgeprägter. Aber obwohl 112 wesentlich längerwellig absorbiert als 17 ($\lambda_{\text{max}} = 202 \text{ nm}$) ist doch vom energetischen Standpunkt aus gesehen(in kK) der Effekt nicht größer als bei der Methylierung, wie die in Tabelle 32 aufgeführten Werte zeigen. (15--17 = 4.9 kK, 6--112 = 8.4 kK). Die Verschiebung des Maximums ist also im Triazinfall 1.72 mal größer als im Pyridinfall.

Die aus den elektronenspektroskopischen Daten abgeleiteten Relationen ergeben sich auch aus HMO-Berechnungen (s. Tab. 32). Die HOMO/LUMO-Abstände(in β) in den Triazinderivaten sind immer kleiner als in den entsprechenden Pyridinen. Die Differenz, die sich aus dem HOMO/LUMO-Abstand von 15 und dem von 117 bilden läßt, ist $-.072 \beta$, diesem Wert entspricht die aus den Elektronenspektren ermittelte Differenz von 3.0 kK. Analog gilt dann für 6 und 84, daß dem Wert von $-.213 \beta$ der gemessene von 5.5 kK entspricht. Da β für jedes System unterschiedlich ist (vgl. Benzol-Naphthalin), ist der Faktor, der sich aus den β -Wert-Differenzen ergibt ($-.072 / -.213 \approx 3$), nicht aussagekräftig, sondern nur zur Vorhersage von hypo- oder bathochromen Verschiebungen zu verwenden⁶³.

Die Umsetzung des 5-Chlor-bis-dimethylamino-1,2,3-triazinium-perchlorats (9) mit dem Natriumsalz des Malononitrils führt, wie erwähnt, zu dem roten 5-Dicyanomethylen-1,2,3-triazin 10¹³. Andererseits ist bekannt, daß aus Vinamidiniumsalzen^{113, 119}, ins-

besondere aus den reaktiveren 1-acceptorsubstituierten^{24,178}, mit C-Nucleophilen Merocyanine synthetisierbar sind. Mit 112, das die Strukturelemente eines Triazinium- und eines Vinamidiumsals enthält, sollte also eine doppelte Kondensation gelingen. Wird 112 mit einem Überschuß an Malononitril und Triethylamin mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, so entsteht, wie Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten beweisen (s. Tab. 33), 118 in 19% Ausbeute. Eine Steigerung der Ausbeute durch Temperaturerhöhung war nicht zu erzielen. Die aufgrund der Elementaranalyse ebenfalls denkbaren Produkte 119 und 120 können durch die Spektren ausgeschlossen werden.



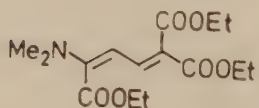
Im ^1H -NMR-Spektrum von 118 findet sich das Dublett, das dem H-2 zuzuordnen ist, bei 5.45 ppm mit einer Kopplungskonstante von 13 Hz. Sobotta²⁴ sah die Größe dieser Konstante als Kriterium an, zwischen dem Produkt des C-1- und dem des C-3-Angriffs

Tab. 33 Spektroskopische Daten des Merocyanins 118

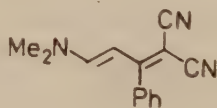
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
2.87(s, 12H, Triazin-4,6- NCH_3)	2202	526(4.28)
3.03(s, 6H, Vinam.-1- NCH_3)	1586	384(4.48)
5.45(d, 1H, $J=13$ Hz, H-2)	1544	339(4.30), s
7.20(d, 1H, $J=13$ Hz, H-3)		315(4.20), s

zu unterscheiden (119 bzw. 118). Für 119 wäre ein höherer Betrag (15-18 Hz) zu erwarten. In den Spektren der Merocyanine 121 und 122¹⁸⁴ ist sie ebenfalls 13 Hz. Kujath²² findet den gleichen Wert im Spektrum des Phosphonium-Merocyanins 110, kann jedoch aufgrund der zusätzlichen P/H-Kopplungskonstanten den Angriff des Nucleophils am C-3 beweisen.

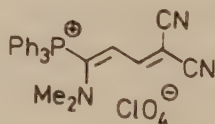
Die Signale, die von den Dimethylaminoprotonen des Triazinringes herrühren, sind im Spektrum von 118 bei 2.87 ppm zu finden,



121

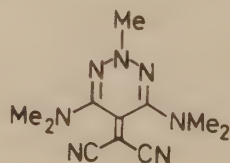


122



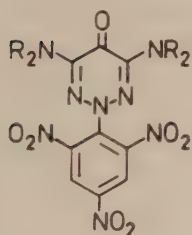
110

also bei gleicher chemischer Verschiebung wie die im Spektrum von 10. Die Signallage der Protonen der Dimethylaminogruppe der Butadieneinheit in 118 (3.03 ppm) weicht nicht ab von denen der Verbindungen 121 (3.02 ppm) und 110 (3.10 ppm). Damit kann das mögliche Produkt 120 eindeutig ausgeschlossen werden.



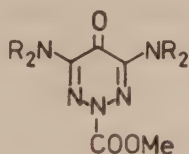
10

Im Elektronenspektrum von 118 findet sich das längstwellige Absorptionsmaximum bei 526 nm. Die Merocyanine 110, 121 und 122 haben ihre längstwelligen Maxima bei 408, 375 und 389 nm. In diesem Bereich ist auch im Spektrum von 118 eine intensive Bande festzustellen (382 nm), die damit dem π - π^+ -Übergang der Butadieneinheit zuzuordnen ist. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 118 ist gegenüber dem von 10 (484 nm) deutlich bathochrom verschoben. Diese Verschiebung muß auf der Wirkung des Butadienrestes auf das Triazingerüst beruhen. Die Lagen der längstwelligen Banden der unten aufgeführten Verbindungen 123A, 8 und 124 zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen Donor-/Acceptorwirkung der Substituenten am N-2 und der Farbe der Dihydrotriazine



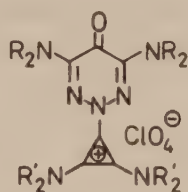
123 A

$\lambda_{\max}[\text{nm}]$ 546



123 B

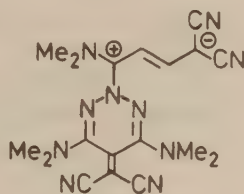
436



124

417

hergestellt werden kann. Bei zunehmender Donorstärke des Substituenten (123A < 123B < 124) wird das Absorptionsmaximum hypsochrom verschoben. Die Butadieneinheit in 118 wirkt also als Acceptor, wie der Vergleich mit 10 zeigt. In der Grenzstruktur 118a ist dies deutlich zu erkennen; das kationische Zentrum ist direkt an das Triazingerüst gebunden.

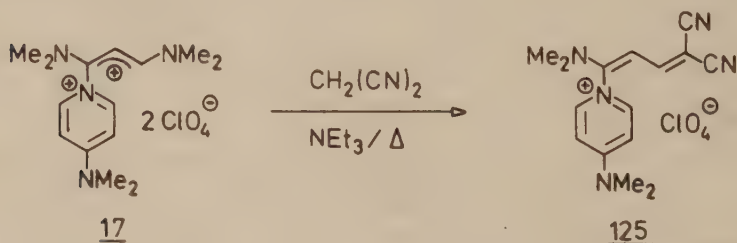


118a

Auch das IR-Spektrum von 118 spricht für einen gewissen Anteil der Grenzstruktur 118a am Grundzustand von 118. Die Nitril-

bande findet sich bei 2202 cm^{-1} . Sie erscheint damit bei kleineren Wellenzahlen als die im Spektrum des Merocyanins 122 (2220 cm^{-1}), bei größeren jedoch als bei 10 (2175 cm^{-1}). Zufall ist sicherlich, daß alle Cyanogruppen in 118 nur zu einer relativ scharfen Bande führen, da weder die Symmetrie noch die verschiedene Umgebung aller Nitrilreste dies erwarten läßt.

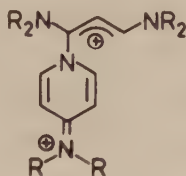
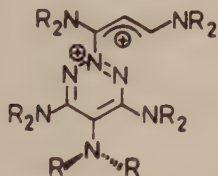
Die Reaktion von Malononitril mit 17²², die ähnlich wie mit 112 zu einem doppelten Umsetzungsprodukt führen könnte, sollte einerseits eine interessante Vergleichsverbindung zu 118 liefern, andererseits die Reaktivität der bisher nicht untersuchten 1-Pyridinio-vinamidiniumsalze klären. Erhitzt man 17 mit einem Überschuß an Malononitril und Triethylamin in Chloroform, so bildet sich in guter Ausbeute das leuchtend gelbe Merocyanin 125 (spektroskopische Daten s.Tab. 34). Auch unter drastischeren Bedingungen, z.B. durch Erhitzen in Acetanhydrid, Toluol oder Pyridin, konnte nie ein Produkt einer zweifachen Kondensation nachgewiesen werden.



Es sei erwähnt, daß auch mit 1-Phosphonio-vinamidiniumsalzen, z.B. mit 109, niemals eine doppelte Umsetzung erreicht werden konnte.

Die unterschiedliche Reaktivität des Pyridinium- und des 1,2,3-Triazininiumsystems (17 und 112) könnte darin begründet sein, daß sich in 17 die Dimethylaminogruppe, wie nachstehend aufgeführt,

koplanar zu dem Pyridinring einstellen und damit die positive Ladung gut übernehmen kann. Dies ist aus sterischen Gründen in 112 nicht möglich. Die Verdrehung des Dimethylaminoestes am C-4 des Triazingerüstes führt dann zu einer größeren positiven



Ladungsdichte an diesem C-Atom, verglichen mit der am entsprechenden C-Atom des Pyridiniumsystems. Auch Nitroaromaten zeigen bei der nucleophilen aromatischen Substitution eine erhöhte Reaktivität in ipso-Stellung, wenn in ortho-Position zur Nitrogruppe raumerfüllende Reste eingeführt werden¹⁸⁵, der Nitrorest also nicht mehr koplanar zu dem Aromaten stehen kann.

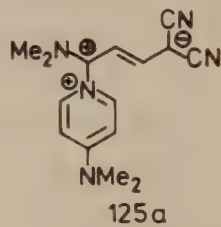
Tab. 34 Spektroskopische Daten von 125

¹ H-NMR(DMSO-d ₆) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm ⁻¹)	UV-Vis(CH ₃ CN) λ _{max} (nm(1gE))
3.10(s, 6H, Vin.-1-NCH ₃)	2218	382(4.64)
3.36(s, 6H, Pyr.-4-NCH ₃)	1600	300(4.34)
5.61(d, 1H, J=13 Hz, Vin.-H-2)	1090	
7.08(d, 1H, J=13 Hz, Vin.-H-3)		
7.20(d, 2H, J=8 Hz, Pyr.-H-3, 5)		
8.20(d, 2H, J=8 Hz, Pyr.-H-2, 6)		

Im ¹H-NMR-Spektrum von 125 finden sich, wie in denen von 118 und 121 zwei Dubletts (J=13 Hz), die den Methinprotonen zuzuordnen sind. Das Signal, das von den Dimethylaminoprotonen des Pyridiniumrestes herrührt, erscheint bei 3.36 ppm, d.h. bei glei-

cher chemischer Verschiebung wie das entsprechende in dem Spektrum von 17 (3.35 ppm).

Das IR-Spektrum von 125 weist die CN-Bande bei 2218 cm^{-1} auf. Dieser Wert deutet darauf hin, daß der Anteil der Grenzstruktur 125a am Grundzustand von 125 kleiner ist, als der von 118a an dem von 118 (2202 cm^{-1}). Dies ist auch zu erwarten, da 125a im Gegensatz zu 118a benachbarte positive Ladungen aufweist.



Das Elektronenspektrum von 125 zeigt sein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 382 nm. Der Vergleich der Spektren von 10, 125 und 118 (s. Abbildung 6) macht deutlich, daß diese langwellige Bande dem π - π^+ -Übergang des Butadienanteils zugeordnet werden muß. Die entsprechende Bande findet sich im Spektrum von 118 bei 384 nm, in dem von 10 erscheint bei diesen Wellenlängen kein Absorptionsmaximum. Das zweite intensive Maximum im Spektrum von 125 (300 nm) ist dem π - π^+ -Übergang des Pyridiniumsystems zuzuschreiben. Es ist nur geringfügig verschoben gegenüber dem des 1-Methyl-4-dimethylamino-pyridiniumsalzes 117 (298 nm).

Bei der Umsetzung von 17 mit dem Lithiumsalz des TCNQ-Radikalanions (93), die in Anlehnung an die entsprechende von 84 (s. Kap. 4.2.) durchgeführt wurde, bildet sich 126 quantitativ in Form kupferglänzender Quader (spektroskopische Daten s. Tab. 35).

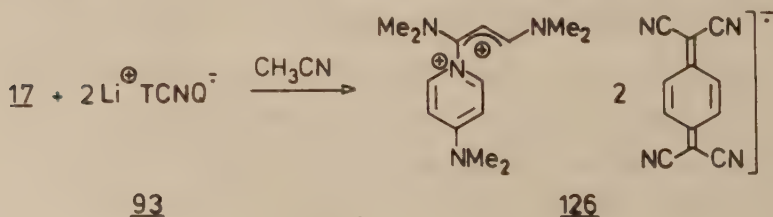
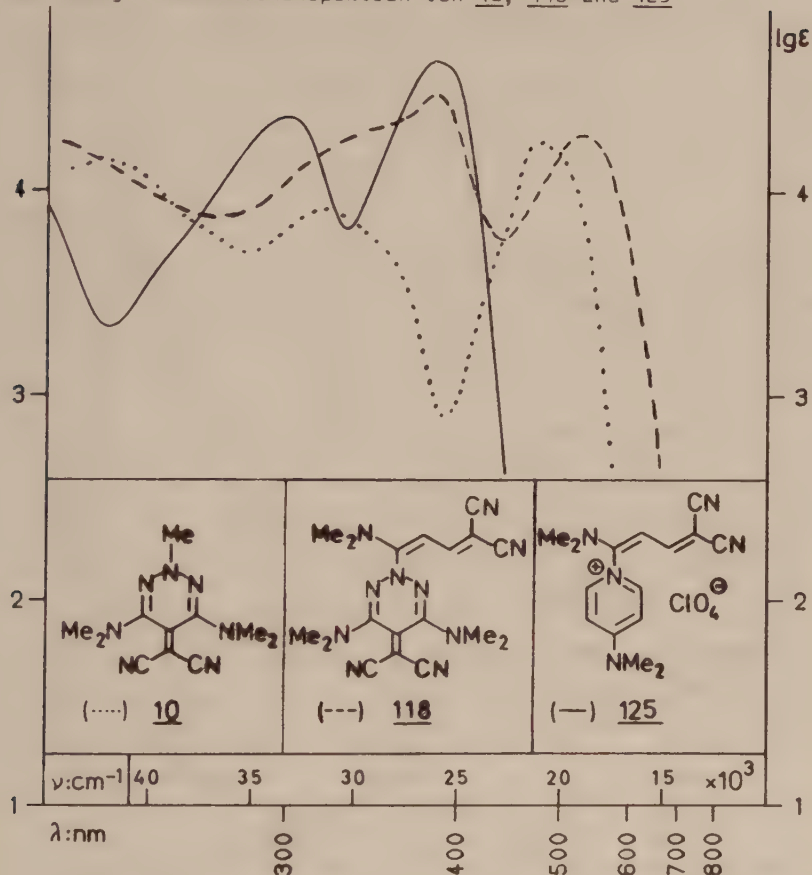


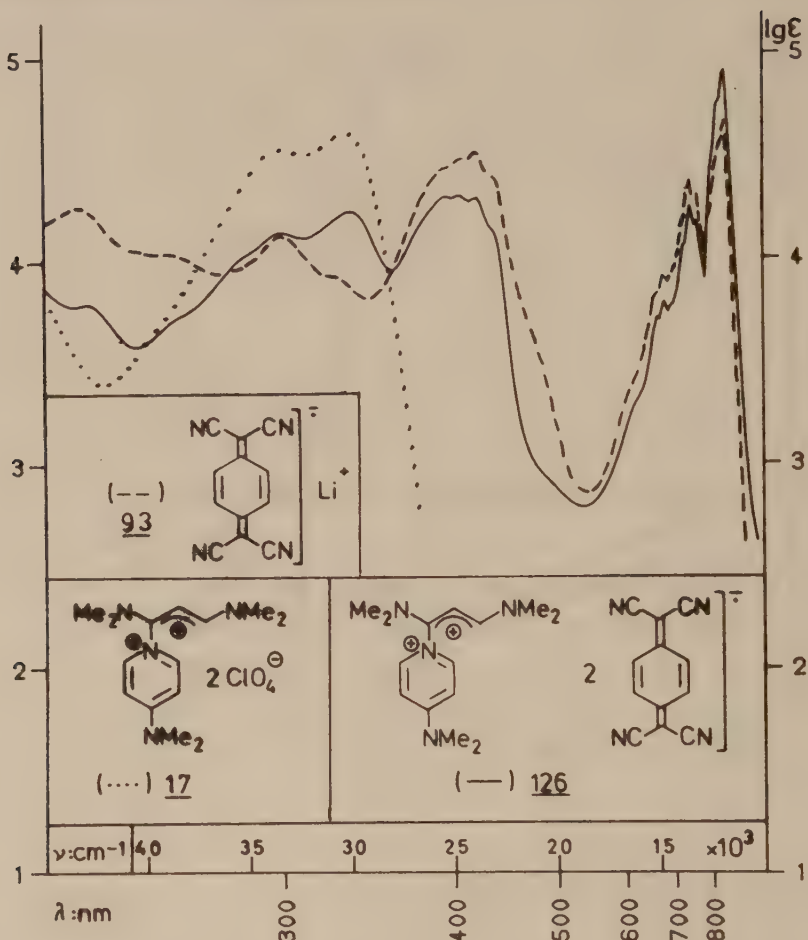
Abbildung 6 Elektronenspektren von 10, 118 und 125



Tab. 35 Spektroskopische Daten von 126

¹ H-NMR(CD ₃ CN) (ppm) ^a	2.03; 2.20(bs, Vin.-NCH ₃); 3.36(bs, Pyr.-NCH ₃);
IR(KBr) ν(cm ⁻¹)	2198; 2180; 1643; 1610;
UV-Vis(CH ₃ CN)	845(4.92); 820(4.74); 762(4.58); 743(4.65);
λ _{max} (nm(lg ε))	727(4.46); 695(4.17); 679(4.19); 664(4.10);
	435(4.54); 420(4.70); 406(4.71); 394(4.71);
	334(4.64); 298(4.53); 281(4.40); 263(4.15);
a: nur teilgelöst in CD ₃ CN	

Abbildung 7 Elektronenspektren von 17, 93 und 126



Das Elektronenspektrum von 126 stellt (vgl. Abbildung 7) eine Addition der Banden der Spektren von 17 und 93 dar. Die Intensität der Absorptionsmaxima, die im Spektrum von 126 dem Anionenteil zuzuordnen sind, ist erwartungsgemäß verdoppelt, verglichen mit der Intensität der Banden im Spektrum von 93. Das Spektrum

von 126 liefert keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung des Vinamidiniumsystems mit dem Radikalanion.

Auch die IR- und ^1H -NMR-Spektren von 126 weichen nur unwesentlich von denen der Edukte ab. Das Protonenspektrum von 126 zeigt jedoch aufgrund der Schwerlöslichkeit des Salzes nur schlecht aufgelöste Signale.

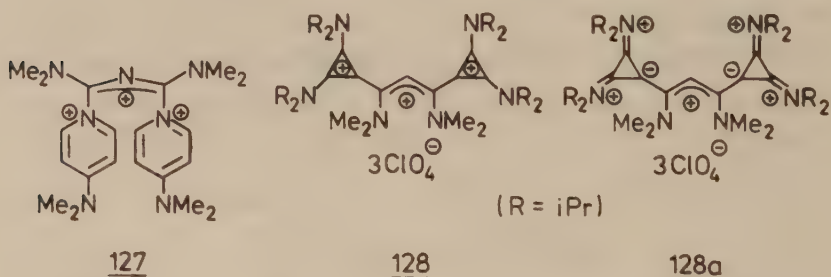
Versuche, 17 und 112 mit weiteren Kohlenstoff- oder Stickstoff-nucleophilen umzusetzen, führten nur zu komplexen Produktgemischen, aus denen keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden konnten. Bei der Reaktion der Salze mit Natriumcyanoborhydrid wurden die Edukte zurückgewonnen. Kujath²² fand, daß bei der Umsetzung des 1-Carbethoxy-vinamidiniumsalzes 114 mit Natriumborarat ein Boran-Addukt des 2,4-Bis-dimethylamino-2-butensäureethylesters (Angriff des Hydridions am C-3) als luftempfindliches, destillierbares Öl entsteht. Ein entsprechendes Produkt konnte bei der Reaktion von 17 und 112 mit Natriumborarat nicht nachgewiesen werden. 17 liefert mit Natriumborarat in geringer Ausbeute (20%) 4-Dimethylaminopyridin(15).



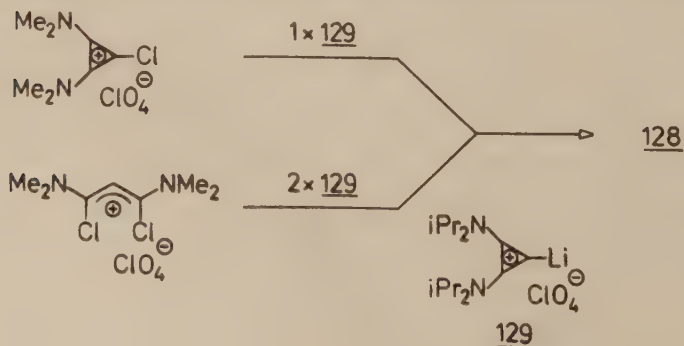
5.2. 1,3-Bis-onio-vinamidiniumsalze

5.2.1. Synthese der Salze 132 und 133

Nach der Synthese der 1-Pyridinio- und 1-Triazinio-vinamidiniumsalze 17 und 112 war von Interesse, ob auch zwei Oniogruppen in das Vinamidiniumsystem einföhrbar sind, und wenn möglich, wie die Feinstruktur dieser Verbindungen ist. Nur wenige Salze dieses Typs waren bisher bekannt. J.Meier¹⁸⁶ synthetisierte das 2-Aza-vinamidiniumsalz 127, R.Weiss¹⁸⁷ die Bis-cyclopropenylum-verbindung 128. 127 erwies sich als äüßerst basenlabil; Untersuchungen zur Feinstruktur wurden nicht durchgeführt. 128 entspricht, wie die spektroskopischen Daten zeigen, eher einem tetradonorsubstituierten Allylkation und ist am besten durch die Grenzformel 128a zu beschreiben. 128 konnte auf zwei Reak-

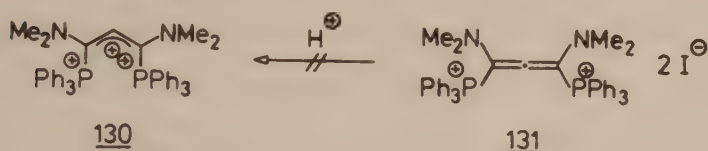


tionswegen, die nachstehend aufgeführt sind, hergestellt werden, jeweils unter Verwendung des Carbenoids 129. Die Donoreigenschaf-

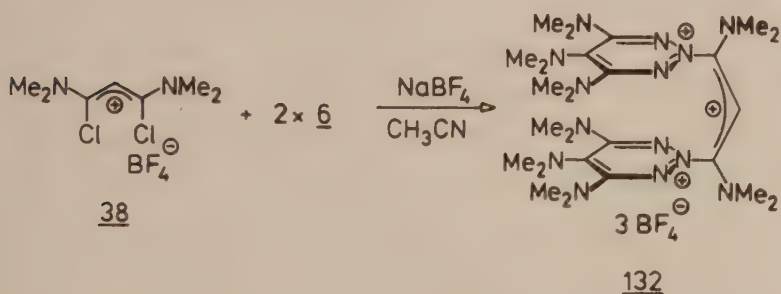


ten des Bis-dialkylamino-cyclopropenylumrestes wurden schon früher beobachtet¹⁸⁸. Die Struktur 128 wurde angenommen, da sie aus sterischen Gründen die wahrscheinlichste ist, eine Verdrillung des Allylsystems ist allerdings zusätzlich erforderlich.

Die Synthese des Bis-phosphonio-vinamidiniumsystems 130 gelang bisher nicht, lediglich das donor-acceptorsubstituierte Allen 131 konnte erhalten werden. Die Struktur von 131 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert¹⁸⁹.

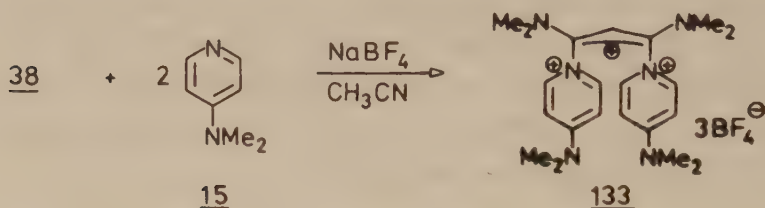


Wird das Dichlorvinamidiniumsalz 38, das leicht aus Dimethylformamid und N,N-Dimethylphosgen-iminiumchlorid^{68,190} herzustellen ist, mit zwei Äquivalenten Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) unter Zusatz von Natriumtetrafluorborat umgesetzt, so bildet sich 132 in 60% Ausbeute in Form dunkelroter Kristalle (spektroskopische Daten s.Tab. 36).



Analog verläuft die Reaktion von 38 mit 4-Dimethylaminopyridin (15). Das blaßgelbe Triskationsalz 133 wird in 92% Rohausbeute

erhalten (spektroskopische Daten s.Tab. 36). Die ^1H -NMR-spektroskopisch saubere Verbindung ist allerdings nur unter erheblichen Substanzverlusten umzukristallisieren.



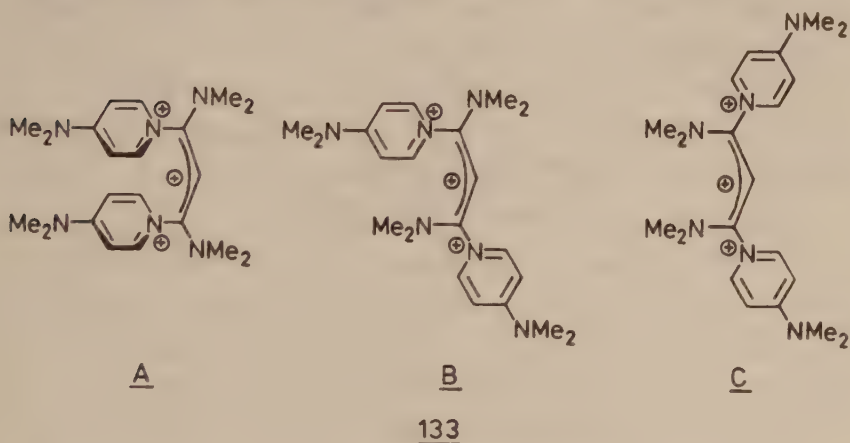
Tab. 36 Spektroskopische Daten der Triskationsalze 132 und 133

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(DMSO) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>132</u>	2.80(s, 24H, Triazin-4,6-NCH ₃) 3.17(s, 6H, Vinam.-NCH ₃) 3.27(s, 6H, Vinam.-NCH ₃) 3.70(s, 12H, Triazin-5-NCH ₃)	1594 1083	574(4.18) 466(4.00) 344(3.96) 285(4.49)
<u>133</u>	2.85(s, 3H, NCH ₃) 2.98(s, 6H, NCH ₃) 3.20(s, 3H, NCH ₃) 3.29(s, 9H, NCH ₃) 3.47(s, 3H, NCH ₃) 5.83(s, 1H, H-2) 7.02(d, 4H, J=9 Hz, Pyr.-H-3,5) 8.17(d, 4H, J=9 Hz, Pyr.-H-2,6)	1648 1590 1080	369(4.36) 341(4.36) 303(4.51)
	$^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	41.68(q, NCH ₃); 43.13(q, NCH ₃); 86.41 (d, C-2); 108.16(d, B-C); 140.03(d, α -C); 156.20(s, C-1,3); 158.81(s, γ -C);	

Die Umsetzungen von 38 mit Pyridin, α - und γ -Picolin, 2-Aminopyridin und 4,4'-Bipyridyl, jeweils im Verhältnis 1:2, führten niemals zu eindeutigen Produkten. Mit 2-Dimethylaminopyridin reagiert 38 nicht.

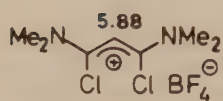
5.2.2. Struktur der Vinamidiniumsalze 132 und 133

Eine Unterscheidung zwischen 133A und den beiden Isomeren 133B und 133C läßt sich mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren treffen. Im ^1H -NMR-Spektrum von 133 findet sich das Signal, das

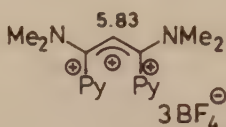


dem Methinproton des Vinamidiniumsystems zuzuordnen ist, bei 5.83 ppm. Trimethincyanine tragen am C-2-Atom eine negative Partialladung¹⁹¹. Der Wert der chemischen Verschiebung des Methinprotonensignals ist ein grobes Maß zur Abschätzung der Elektrophilie an diesem Zentrum¹⁹². Die in Tabelle 37 aufgeführten δ -Werte der Protonensignale der Salze 38, 113, 128, 132, 133, 136 und 137 zeigen, daß 133 ähnliche Verschiebungswerte hat wie 38 und 136, die beide in der all-trans-Struktur vorliegen.

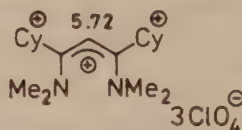
Tab. 37 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der Methinprotonensig-
nale der Vinamidiniumsalze 38, 113, 128, 132, 133, 136
und 137



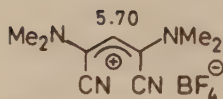
38¹⁹⁰



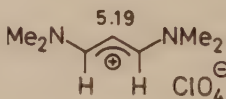
133 (x)



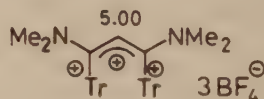
128¹⁸⁷ (xx)



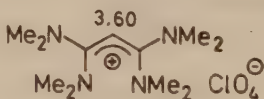
136¹⁹³



113¹⁸³



132 (xxx)



137¹⁹⁴

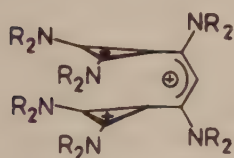
x) Py^+ = 4-Dimethylaminopyridinium

xx) Cy^+ = Bis-diisopropylaminocyclopropenylum

xxx) Tr^+ = 4,5,6-Tris-dimethylamino-1,2,3-triazinium

Die Struktur, die für 128 angegeben wurde, erscheint demnach als fraglich, da der δ -Wert von dem von 137 sehr stark abweicht. Wäre die angegebene Struktur von 128 richtig, so müßte die notwendige Verdrillung des Vinamidiniumsystems, vgl. 137¹⁹⁴, zu einem Signal bei deutlich höherem Feld führen. Wahrscheinlicher ist, daß die beiden Cyclopropenylumringe koplanar zueinander und senkrecht zu dem Vinamidiniumsystem angeordnet sind. Allerdings

müßten die Dreiringe gegeneinander versetzt und das Allylsystem



128b

leicht verdreht sein, wie es in dem Formelbild 128b angedeutet wird.

Zusätzliche Argumente zugunsten der Struktur 133A liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum. C-1 und C-3 des Vinamidiniumgerüsts liefern nur ein Signal, die vier α -C, β -C und die zwei

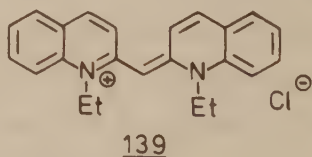
γ -C-Atome der beiden Pyridiniumringe je ein Signal. Somit ist das Isomere 133B aus Symmetriegründen auszuschließen. Aber auch die Struktur 133C wäre nach diesem Signalmuster äußerst unwahrscheinlich, da auch hier die Pyridiniumreste eine unterschiedliche chemische Umgebung haben. Die chemische Verschiebung des C-2 des Vinamidiniumsystems beträgt 86.41 ppm. Ähnliche Werte für C-2 finden sich in den Spektren der Salze 17 (89.02 ppm) und 115 (88.14 ppm). Aus sterischen Gründen ist es unmöglich, daß die beiden Pyridiniumringe koplanar zueinander und zu dem Vinamidiniumsystem angeordnet sind. Bei koplanarer Stellung der Pyridiniumringe müssen sie senkrecht zur Ebene des Vinamidiniumgerüsts stehen. Dies zeigen die chemischen Verschiebungen der C-Atome der 4-Dimethylaminopyridiniumeinheiten von 133 deutlich. Sie ähneln weitgehend denen des 1-Methyl-4-dimethylamino-pyridiniumsalzes 117¹⁹⁵.

Auch für 132 ist die all-trans-Struktur des Vinamidiniumsystems aufgrund der chemischen Verschiebung des Methinprotons in seinem ^1H -NMR-Spektrum (5.00 ppm; s. Tab. 37) wahrscheinlich. Der relativ niedrige Wert ist gut mit einem leicht verdrehten Vinamidiniumgerüst zu vereinbaren. Die Signallagen der Dimethylaminoprotonen des Triazingerüsts weichen nicht ab von den entsprechenden des 2-Methyl-1,2,3-triaziniumsalzes 84. Es kann also angenommen werden, daß auch in 132 die beiden Triaziniumringe senkrecht zu dem

Vinamidiniumsystem und koplanar zueinander angeordnet sind.

5.2.3. Elektronenspektren der Triaktionsalze 132 und 133

Kujath²² stellte fest, daß in dem Elektronenspektrum des Dimethylaminopyridiniumsalzes 17, vgl. auch das Spektrum von 112, keine CT-Banden auftreten, wie sie in den Spektren der entsprechenden Pyridinio- und 4-Chlor-pyridinio-vinamidiniumsalze zu beobachten waren. Falls das Salz 133, wie angegeben, zwei koplanare Pyridiniumringe, beide orthogonal zu dem Vinamidiniumsystem, enthält, sollte man Banden finden, die von einer Wechselwirkung der beiden eng benachbarten Pyridiniumreste herrühren. Eine solche Wechselwirkung hatte Scheibe¹⁹¹ bei Pseudoisocyaninen festgestellt. Bei zunehmender Konzentration des Cyanins 139 beobachtete er das Auftreten eines längerwelligen Absorptionsmaximums, verbunden mit einer Abnahme der Intensität der Bande des Farbstoffchromophors. Er erklärte diesen

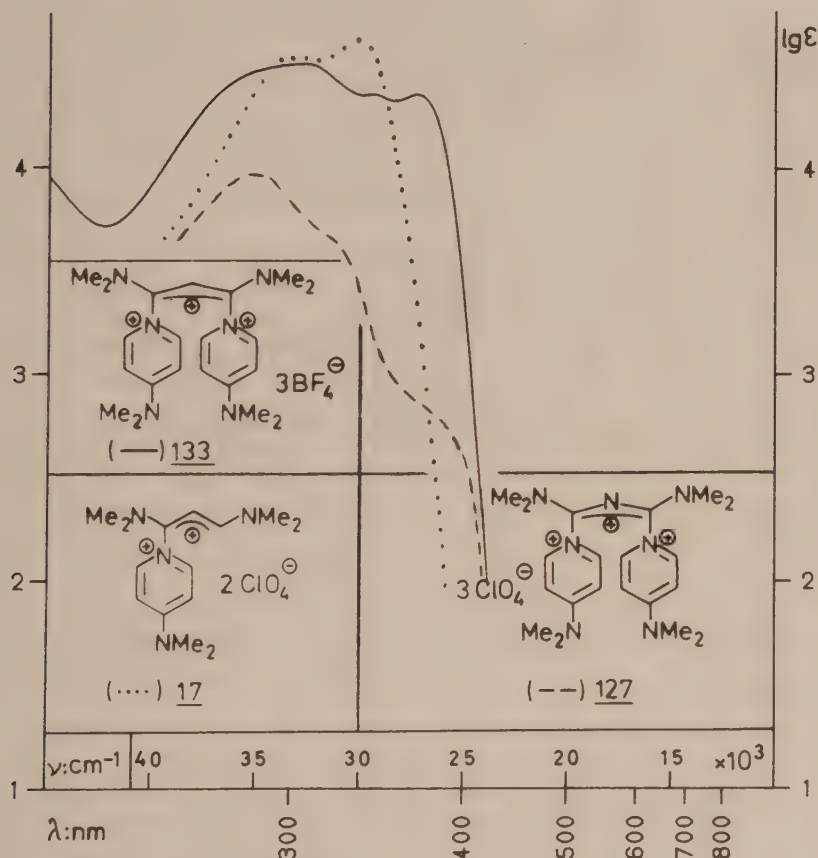


Befund mit einer zunehmenden Assoziation der Farbstoffmoleküle. Weitere Untersuchungen zeigten¹⁹⁶, daß nur zwei, höchstens jedoch drei Moleküle des Pseudoisocyanins nötig sind um durch Assoziation das neue, charakteristische Spektrum zu erzeugen. Ein solcher Assoziationseffekt müßte auch bei den Salzen 132 und 133 zu finden sein, müßte allerdings konzentrationsunabhängig sein, da die Wechselwirkung nicht inter- sondern intramolekular ist.

Abbildung 8 zeigt die Elektronenspektren der Salze 17, 127 und 133. Im Spektrum von 133 findet sich das längstwellige Maximum bei 396 nm mit gleicher Intensität wie das nächste kürzerwellige

bei 341 nm. Da z.B. 136 bei 348 nm absorbiert, muß die Bande bei 341 nm dem Vinamidiniumchromophor zugeordnet werden. Die Bande

Abbildung 8 Elektronenspektren der 4-Dimethylaminopyridiniumsalze 17, 127 und 133

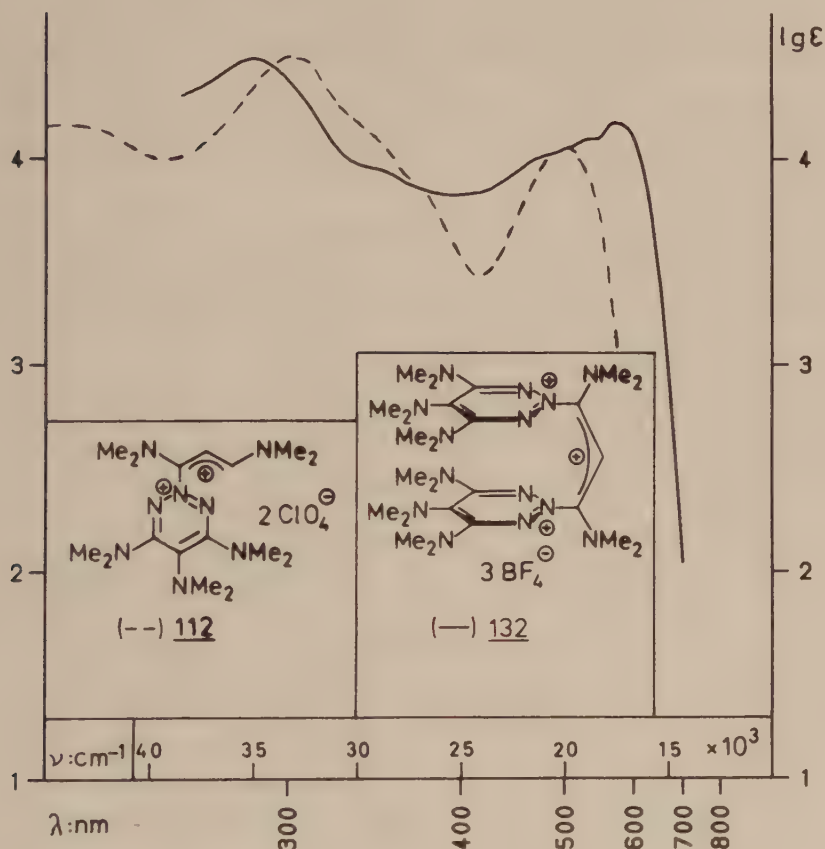


des π - π^+ -Überganges des Pyridiniumrestes erscheint bei 303 nm (vgl. 117, $\lambda_{\text{max}} = 298$ nm). Da Kujath keine Wechselwirkung zwischen dem Vinamidinium- und dem Dimethylaminopyridiniumsystem feststellen konnte, muß die längstwellige Absorption bei 369 nm von einer

intramolekularen Wechselwirkung der beiden Pyridiniumringe herrühren. Die große Intensität dieser Bande ($\lg \epsilon = 4.36$) stimmt mit der Beobachtung von Scheibe überein, der bei höchster Konzentration des Pseudoisocyanins 139 eine Bande ähnlich hoher Intensität ($\lg \epsilon = 4.60$) findet. Die bathochrome Verschiebung der Assoziationsbande im Spektrum von 133 zu der nächsten kürzerwelligen ist 2.2 kK. Scheibe findet eine Verschiebung von 1.4 kK. Die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums ist also im Falle der intramolekularen Wechselwirkung noch erheblich größer als bei einer intermolekularen. Wie in Abbildung 8 zu sehen, erscheint auch im Spektrum des Azavinamidiniumsalzes 127 neben den Banden, die den $\pi-\pi^+$ -Übergängen des Pyridinium- und des Azavinamidiniumsystems zuzuordnen sind, eine Schulter bei 375 nm. Diese muß, analog zu der Bande im Spektrum von 133 bei 369 nm, von einer Wechselwirkung der beiden Pyridiniumringe herrühren. Die geringere Intensität der Schulter ist verständlich, da das Azavinamidinium gegenüber dem Vinamidiniumgerüst etwas aufgeweitet, die Entfernung der beiden Pyridiniumreste also größer ist. Dies würde einer geringeren Konzentration (bei intermolekularer Wechselwirkung) und damit verbunden einer abnehmenden Assoziation der π -Systeme entsprechen.

In Abbildung 9 sind die Elektronenspektren der beiden Triazinovinamidiniumsalze 112 und 132 aufgeführt. Deutlich ist zu sehen, daß alle Banden des Spektrums von 112, geringfügig verschoben, in dem von 132 wiederzufinden sind. Im UV-Vis-Spektrum von 132 erscheint allerdings ein neues Maximum bei 574 nm mit hoher Intensität ($\lg \epsilon = 4.18$). Diese Bande muß, in Analogie zu der im Spektrum des Pyridiniumsalzes 133 von einer Wechselwirkung der beiden Triaziniumringe herrühren. Die bathochrome Verschiebung dieses Maximums zu dem im Spektrum von 112 ist 2.6 kK. Die Größe dieser Ver-

Abbildung 9 Elektronenspektren der 1,2,3-Triazininiumsalze
112 und 132



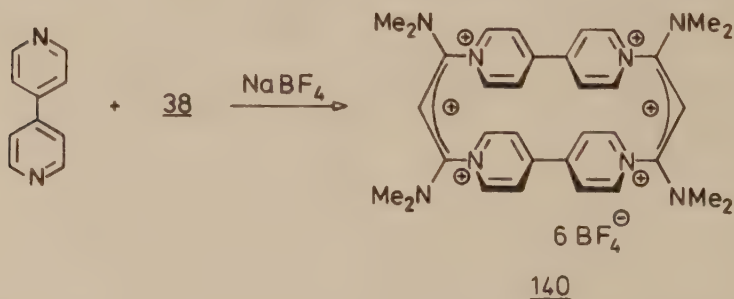
schiebung ähnelt also derjenigen, die im Falle der Pyridinio-vin-
amidiniumsalze 17 und 133 beobachtet wird (2.2 kK). Auch die In-
tensitäten der Banden, ein Maß für die Stärke der Assoziation der
wechselwirkenden Systeme, sind für die Triazinium- und Pyridinium-
verbindungen ($\lg \epsilon = 4.36$ und 4.18) ähnlich.

5.2.4. Synthese eines cyclischen polykationischen Vinamidiniumsalzes (140)

Außer zur Herstellung von Bis-pyridiniumverbindungen bietet sich das bifunktionelle Salz 38 prinzipiell auch zur Synthese cyclischer Vinamidiniumsysteme an. Seit langem sind die Reaktionen von 38 mit o-Phenylendiaminen und anderen 1,2-Diaminen zu siebengliedrigen Ringen bekannt^{119f}.

Unter 5.2.1. wurde erwähnt, daß 38 zwar mit zwei Äquivalenten Dimethylaminopyridin reagiert, die Umsetzungen mit einer entsprechenden Menge an Pyridin, 4-Aminopyridin und Bipyridyl aber nur zu nicht auftrennbaren Produktgemischen führten.

Überraschenderweise verhält sich Bipyridyl bei der Reaktion mit einer äquimolaren Menge an 38 anders. Unter Zusatz von Natriumtetrafluoroborat entsteht bei dieser Umsetzung 140 als schwarzes, äußerst hygroskopisches Kristallpulver (spektroskopische Daten s. Tab.38). Die Konstitution von 140 ergibt sich aus der Elementaranalyse;



lyse; das Salz kristallisiert mit vier Äquivalenten Wasser, die auch durch längeres Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 60-70°C nicht abzutrennen sind. Bei der Umsetzung von 140 mit Thionylchlorid, einer Methode zur Kristallwasserentfernung aus anorganischen Salzen¹⁹⁷, wurde ein braunes Pulver isoliert, dessen Elementaranalyse bis jetzt keine Strukturzuordnung erlaubte.

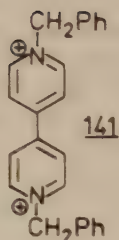
Tab. 38 Spektroskopische Daten des Polykationsalzes 140

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	$\text{IR}(\text{CH}_3\text{CN})$ $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\text{UV-Vis}(\text{DMSO})$ $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
2.80(s, 6H, NCH_3)	1628	480,s
2.96(s, 18H, NCH_3)	1580	390,s
3.50(s, 8H, H_2O)	1025	327
5.99(s, 2H, H-2)		274
8.55(d, 8H, $J=6.5 \text{ Hz}$, m-H)		qualitativ
9.13(d, 8H, $J=6.5 \text{ Hz}$, o-H)		

140 ist der erste Vertreter eines polykationischen Phans, das durch nur drei Zentren verknüpft ist. Kürzlich berichtete Hünig²⁵ über die Synthese von Phanen 18 mit zwei 4,4'-Bipyridyliumseinheiten, die über zwei Xylylenbrücken (o/o; m/m; o/m) verknüpft sind. Die Pyridiniumringe dieser Systeme sind durch mindestens vier Zentren voneinander getrennt. Eine transannulare Wechselwirkung der π -Systeme wurde jedoch bei Phanen erst bei Verknüpfung durch zwei Zentren (Ethanobrücken) festgestellt¹⁹⁸. Nichtbenzoide Cyclophane zeigen diese ebenfalls; untersucht wurden Phane mit Azulen-, Tropolon-, Tropylium- und Tropochinonringen¹⁹⁹.

Die wenigen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 140 stehen im Einklang mit der hohen Symmetrie dieser Verbindung. Die Signale, die den Protonen der Pyridinringe zuzuordnen sind, sind die typischen Dubletts eines AA'BB'-Systems. Die Protonensignale der Dimethylaminogruppen erscheinen als zwei Singulets. Die vier Äquivalente Kristallwasser liefern ein Signal bei 3.50 ppm mit dem annähernd richtigen Integrationsverhältnis. Die chemischen Verschie-

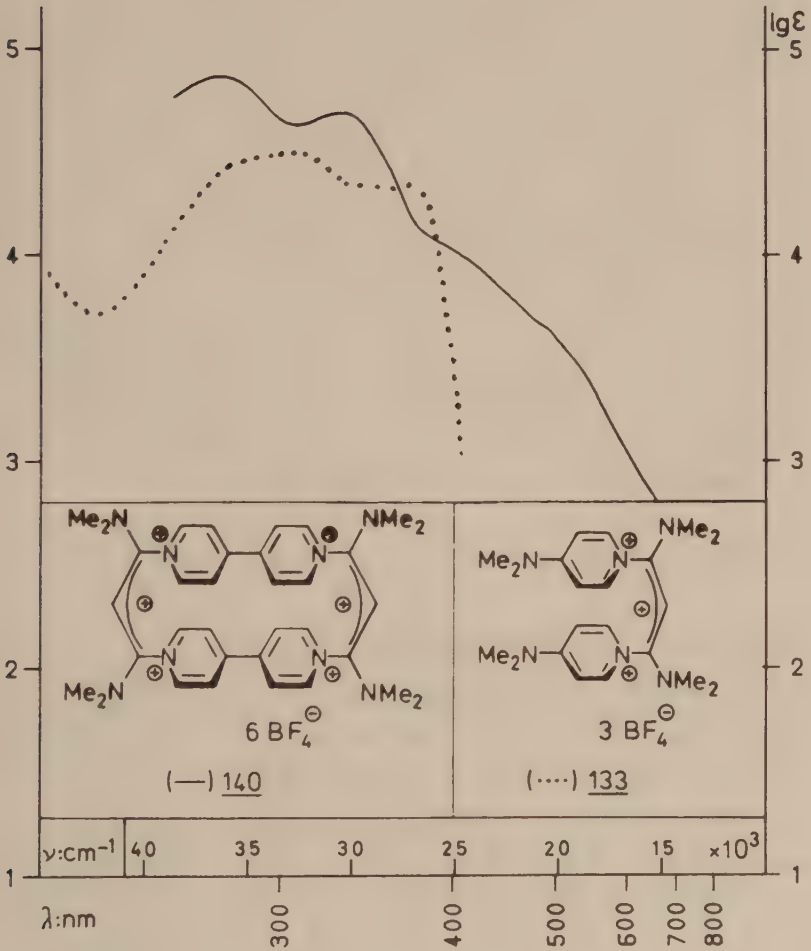
bungen und die Kopplungskonstante der beiden Dubletts der Pyridiniumreste ($\delta = 9.13$ bzw. 8.55 ppm; $J = 6.5$ Hz) ähneln den entsprechenden Signalen im Spektrum des Salzes 141²⁵ ($\delta = 9.50$ bzw. 8.76 ppm; $J = 6.5$ Hz). Das Signal, das im Spektrum von 140 von dem Methinproton des Vinamidiniumsystems herrührt, findet sich bei 5.99 ppm. Dieser δ -Wert dokumentiert die größte Tieffeldverschiebung, die bisher in der Reihe der acceptorsubstituierten Vinamidiniumsalze gefunden wurde. Dies ist wahrscheinlich auf die Fixierung des Acceptors zurückzuführen, die eine Aufweitung der Bindungswinkel des Vinamidiniumgerüsts verbietet.



Verantwortlich für die Farbe von 140 ist die bis ca. 750 nm reichende Endabsorption im Elektronenspektrum (s. Abbildung 10). Wegen zwei scharfen Absorptionsmaxima bei 274 und 327 nm, die dem Bipyridylium- und dem Vinamidiniumchromophor zuzuordnen sind, sind noch zwei Schultern bei 390 und 480 nm zu finden, die nur von transannularen Wechselwirkungen herrühren können, wie sie bei 133 diskutiert wurden.

140 ist ein neues interessantes System des Weitz-Typs (Violen/Viologen), der seit langem intensiv untersucht wird²⁰⁰. Neueste Untersuchungen zeigten^{200f}, daß das Dimere 18 viel leichter reduzierbar ist als das Monomere 141. Zusätzlich ist der Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Reduktionspotential sehr gering (70 mV), sodaß 18 bevorzugt Zwei-Elektronen-Transferreaktionen eingeht.

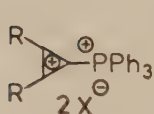
Abbildung 10 Elektronenspektren der polykationischen Salze
133 und 140



5.3. Monopyridinio-cyclopropenyliumsalze

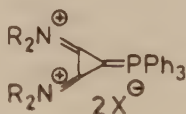
5.3.1. Allgemeines

Aus der Reihe der acceptorsubstituierten Cyclopropenyliumsalze sind erst wenige Vertreter bekannt^{13,20,21,201}. K hlbl²¹ synthetisierte ein Carboxyethyl-cyclopropenyliumsalz, Schönafinger, wie in der Einleitung erwähnt, das rote Bisperchlorat 14¹³, Priesner und R.Weiss²⁰ die Phosphonioverbindungen 142; die dialkylaminosubstituierten Salze 142 lassen sich am besten durch die Radiallengrenzstruktur 143 beschreiben. Ein Ammoniocyclopropenyliumsalz

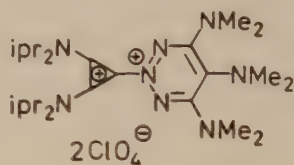


R = Ph, t-Bu,
NMe₂, Nipr₂

142

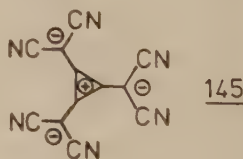
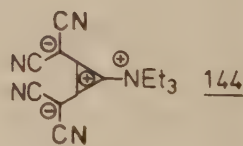


143



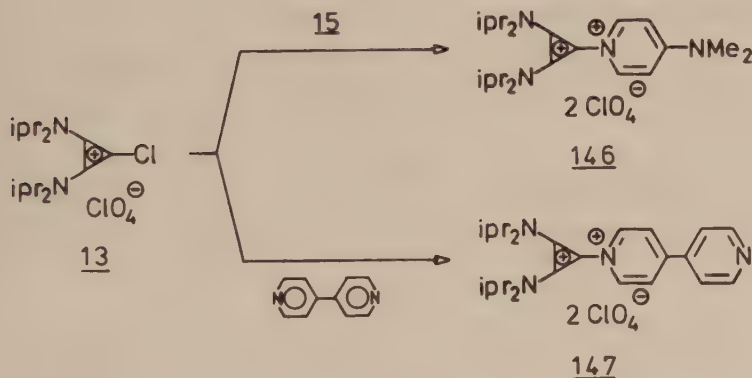
14

wurde von Fukunaga²⁰² hergestellt. Bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Malononitril unter Verwendung von Triethylamin als Base erhielt er 144, mit Natriumhydrid als Base aber das Dianion 145. Eine analoge Reaktionsfolge beobachtete Seitz²⁰³ bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Cyanamid.

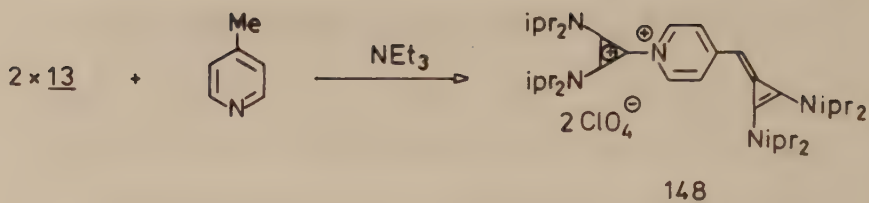


5.3.2. Synthese der Pyridinio-cyclopropenylumsalze 146-148

Wird das Cyclopropenylumperchlorat 13 mit 4-Dimethylamino-pyridin (15) in Acetonitril unter Zusatz von Natriumperchlorat umgesetzt, so erhält man in 88% Ausbeute das farblose Dikation-salz 146. Die analoge Reaktion von 13 mit 4,4'-Bipyridyl führt zu dem Salz 147 (spektroskopische Daten von 146 und 147 s. Tab. 39).



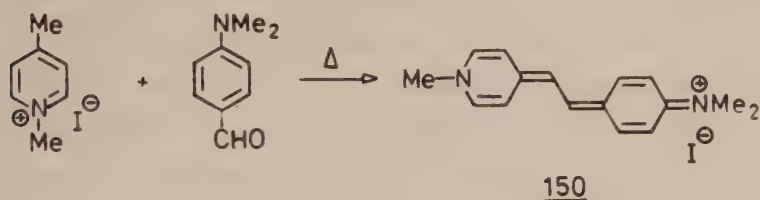
Ein Produkt der Umsetzung von zwei Äquivalenten 13 mit 4,4'-Bipyridyl konnte nicht gefunden werden. Pyridin und auch 4-Chlorpyridin reagierten nicht mit 13. Komplexer verläuft die Reaktion von γ -Picolin mit 13. Bei Zugabe von γ -Picolin zu 13 tritt sofort eine intensive Violettfärbung auf. In ca. 40% Ausbeute bildet sich 148, allerdings, wie ¹H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse zeigen, mit 16% γ -Picolinhydroperchlorat verunreinigt, das nicht abgetrennt werden konnte. γ -Picolin diene also sowohl als Reaktionspartner als auch als Base. 148 läßt sich auch gezielt aus zwei Äquivalenten 13 und γ -Picolin unter Zusatz von Triethylamin synthetisieren (spektroskopische Daten s. Tab. 39).



Tab. 39 Spektroskopische Daten der Salze 146-148

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>146</u>	1.23(d, 12H, J=6 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 1.45(d, 12H, J=6 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 3.40(s, 6H, NCH_3) 3.95(mc, 4H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 7.30(d, 2H, J=7.5 Hz, m-H) 8.38(d, 2H, J=7.5 Hz, o-H)	1930 1645 1598 1080	304(4.44)
	$^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	156.38(s, C-1); 139.78(d, α -C); 130.64(s, C-2,3); 109.53(d, β -C); 99.11(s, γ -C); 57.19(d, Nipr); 47.98(d, Nipr); 46.16(q, NCH_3); 21.54(q, Nipr); 19.87(q, Nipr)	
<u>147</u>	1.37(d, 24H, J=6 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 3.99(hep, 4H, J=6Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 7.60(d, 4H, J=5 Hz, m-H) 8.67(d, 4H, J=5 Hz, o-H)	1920 1620 1610 1085	368(3.45), s 284(4.27) (in CH_2Cl_2)
<u>148</u>	1.20, 1.30, 1.37, 1.47 je(d, 12H, J=6 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 3.93(mc, 8H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) 7.70(s, 1H, Methin-H) 8.30(d, 2H, J=7 Hz, m-H) 9.17(d, 2H, J=7 Hz, o-H)	1935 1615 1090	644(3.30), s 554(3.63) 391(3.34) 300(3.70) 258(3.96), s 233(4.47)

Eine völlig korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden, da sich 148 bei allen Umkristallisationsversuchen zersetzte. Erinnert sei daran, daß bei den Umsetzungen von Chlorvinamidiums Salzen mit γ -Picolin immer tieffarbige Lösungen entstanden (s.Lit. 22 und Kap. 5.2.1.), aus denen keine identifizierbaren Produkte gewonnen werden konnten. Kondensationsreaktionen des N-Methyl-picoliniumsalzes 149²⁰⁴ sind schon länger bekannt, wie z.B. die mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu dem purpurroten Cyaninsalz 150²⁰⁵ oder die mit p-Nitrosodimethylanilin²⁰⁶.



148 vermag Polyacrylnitril rotviolett zu färben, besitzt allerdings aufgrund seiner Zersetzlichkeit nur eine geringe Lichtechtheit.

5.3.3. Diskussion der Spektren der Cyclopropenyliums Salze 146, 147 und 148.

Die ¹H-NMR-Spektren von 146 und 147 unterscheiden sich grundsätzlich bezüglich der Signale, die den Diisopropylaminoprotonen zuzuordnen sind. Während im Spektrum von 147 nur ein Dublett erscheint (1.37 ppm), sind in dem von 146 zwei Dubletts (1.23 und 1.45 ppm) zu finden. Eine Erklärung gibt die -planare- Grenzstruktur 146a von 146, in der eine starke sterische Hinderung der Iso-

propylgruppen durch die H-Atome des Pyridiniumringes vorliegt.

Im Einklang mit der Grenzstruktur

146a steht der Befund, daß das Sig-

nal der Dimethylaminprotonen im

Spektrum von 146 (3.40 ppm) bei tie-

ferem Feld erscheint als die entspre-

chenden Signale in den Spektren der Salze 17 (3.35 ppm) und 133

(3.29 ppm). Der Dimethylaminorest ist in 146 also stärker positi-

viert als der in 17 oder 133. Auch die Dubletts, die von dem AA'

BB'-System des Pyridiniumringes herrühren, finden sich im Spek-

trum von 146 bei tieferem Feld (7.30/8.38 ppm) als die in den

Spektren von 17(7.20/8.33 ppm) und 133(7.02/8.17 ppm). Eine Grenz-

struktur, die 146a entsprechen würde, ist im Falle des Bipyridy-

liumsystems 147 nicht im selben Maß elektronisch begünstigt wie

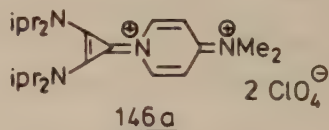
bei 146, sodaß sich hier der Bipyridylrest aus sterischen Gründen

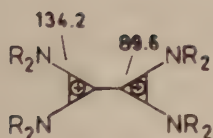
orthogonal zu dem Cyclopropenylumring anordnet. Dies würde dann

auch erklären, daß nur ein Dublett für die beiden Diisopropylgrup-

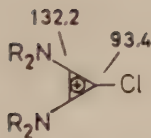
pen im Spektrum von 147 erscheint.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 146 findet sich das Signal, das dem C-1 des Cyclopropenylumringes zuzuordnen ist, bei 156.4 ppm. Zum Vergleich sind nachstehend die ^{13}C -chemischen Verschiebungen anderer Cyclopropenylumsysteme denen von 146 gegenübergestellt. Die Acceptorwirkung des Pyridiniumsubstituenten auf das Dreiringsystem ist aus diesen Werten gut zu ersehen. Die chemischen Verschiebungen von 152 zeigen nochmals (s. Kap. 5.2.), daß ein Dialkylaminocyclopropenylumrest als Donor wirkt. Der $\delta_{\text{C-1}}$ -Wert von 146 ist mit 156.4 ppm dem von 153 (177.0 ppm) schon recht nahe. Während 153 aber nur als Hexachloroantimonat bei -20°C unbegrenzt haltbar

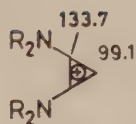




152^{201,207}

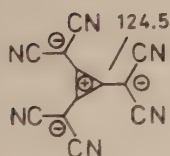


13

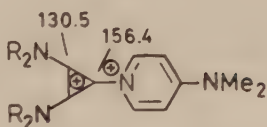


151¹²³

(R = ipr)



145²⁰²



146



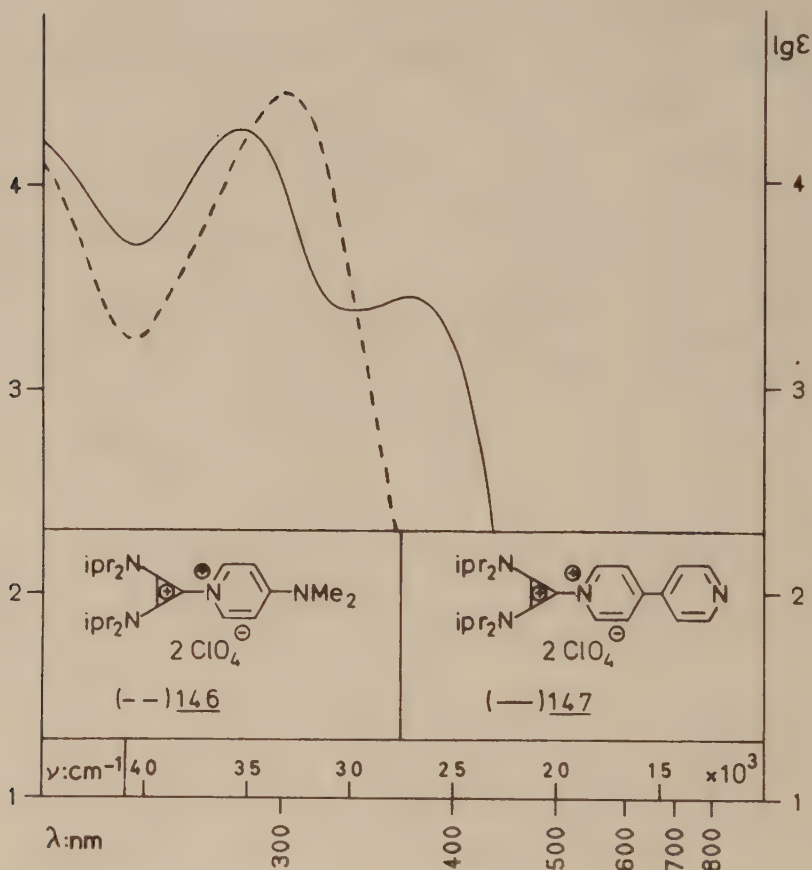
153²⁰⁸

ist, zersetzt sich 146 auch bei Raumtemperatur nicht.

Einfache Bis-dialkylamino-cyclopropenyl cationen zeigen eine längstwellige UV-Vis-Absorption von 225 nm²⁰³. Das Elektronenspektrum von 146 (s. Abb. 11) weist das längstwellige Maximum bei 304 nm auf. Diese Bande muß von dem $\pi-\pi^+$ -Übergang des Pyridiniumrestes herrühren. Banden bei fast gleichen Wellenlängen werden auch in den Spektren der Salze 17, 117 und 133 gefunden. Erwähnt sei, daß sich, wie in Kap. 5.1. ausgeführt, aus dem Vergleich der Lagen der Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren des Pyridinio- 146 und des Triazinio-cyclopropenyl cationsalzes 14 ein Quotient von 1.71 errechnen läßt, der gut mit denen der anderen Salze ($84/117=1.82$ und $112/17=1.72$) übereinstimmt.

Im Elektronenspektrum von 147 (s. Abb. 11) findet sich neben dem Maximum bei 284 nm, das dem $\pi-\pi^+$ -Übergang des Bipyridyliumsystems zugeordnet werden muß, ein längerwelliges bei 368 nm mit geringe-

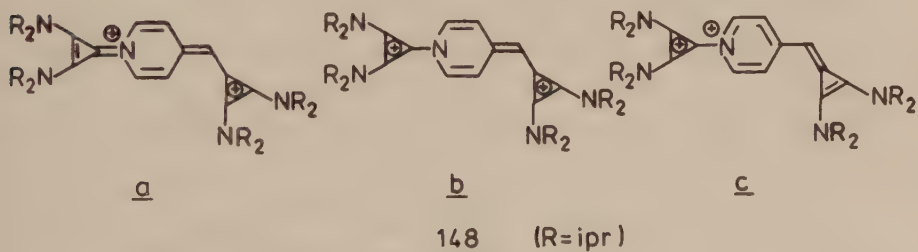
Abbildung 11 Elektronenspektren der Pyridinio-cyclopropenyl-
liumsalze 146 und 147



rer Intensität. Diese Bande könnte auf einen intramolekularen Charge-Transfer zwischen dem Cyclopropenyl- und dem Bipyridylumrest zurückzuführen sein. Erinnert sei nochmals daran, daß Kujath²² eine CT-Bande in den Spektren von Pyridinio- und Isochinolinio-vinamidiniumsalzen fand, nicht aber in dem des 4-Dimethylaminopyridiniumsystem 17. Es könnte also das längstwelli-

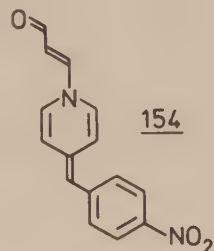
ge Absorptionsmaximum im Spektrum von 147 durch eine solche Wechselwirkung zu erklären sein.

In dem ^1H -NMR-Spektrum des Salzes 148 finden sich vier Dubletts, die den Diisopropylaminopronen zuzuordnen sind. Dies ist verständlich, wenn man nur drei der möglichen Grenzstrukturen von 148, 148a-c, in Betracht zieht. Das Signal, das von dem Methin-



proton herrührt, erscheint bei 7.70 ppm. Im Spektrum von 150 findet sich das entsprechende Signal bei 8.05 ppm, in dem von 154 bei 6.18 ppm²¹⁰.

Im Elektronenspektrum von 148 sind eine Schulter bei 644 nm sowie ein kürzerwelliges Absorptionsmaximum bei 564 nm zu finden. Letzteres liegt im Bereich der längstwelligsten Maxima in den Spektren von 150 (481 nm) und 154 (468 nm). Die Schulter bei 644 nm

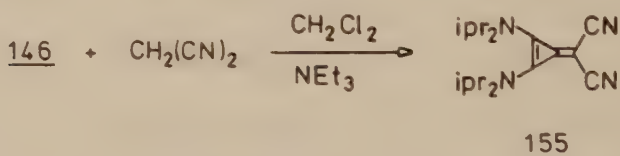


könnte also wie im Falle des Bipyridylio-cyclopropenyliumsalzes 147 von einem intramolekularen Charge-Transfer herrühren.

5.3.4. Reaktionen des Salzes 146

Dialkylaminopyridine werden als hochwirksame Acylierungs- und Alkylierungskatalysatoren beschrieben^{14,211}. Das Pyridinio-cyclopropenylumsystem 146 sollte also leichter substituierbar sein als Trisdialkylamino- oder Bisdialkylamino-chlor-cyclopropenylumsalze. Insbesondere die Synthese von Triafulvenen sollte in besseren Ausbeuten möglich sein.

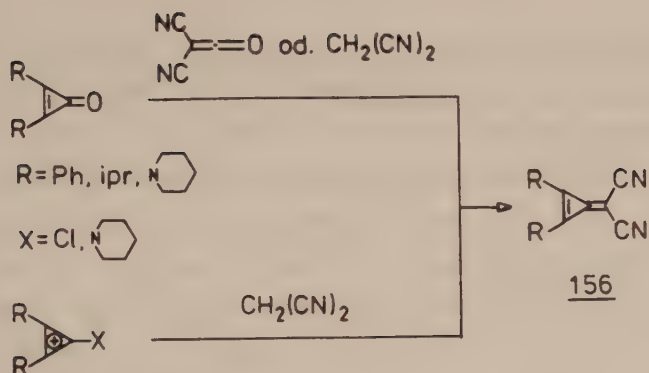
Die Umsetzung von 146 mit Malononitril in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin führt in 81% Ausbeute zu dem farblosen Triafulven 155 (spektroskopische Daten s. Tab. 40).



Tab. 40 Spektroskopische Daten des Triafulvens 155

¹ H-NMR(CDCl ₃) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm ⁻¹)	UV-Vis(CH ₃ CN) λ _{max} (nm(lgε))
1.38(d, 24H, J=9 Hz, CH ₃)	2190	284(4.37)
3.90(sep, 2H, J=9 Hz, CH)	2164	244(3.90)
	1925	215(4.25)

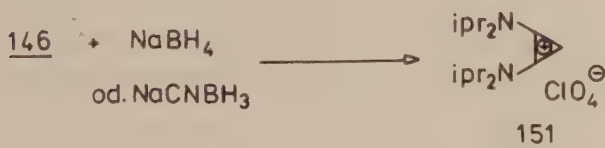
Sowohl die hohe Ausbeute als auch die milden Bedingungen bei der Herstellung von 155 lassen die aktivierende Wirkung des Pyridiniumrestes erkennen. Die bisher beschriebenen Triafulvene 156 wurden auf den nachstehend aufgeführten Reaktionswegen^{212,213} in durchwegs schlechterer Ausbeute (<40%) bei teilweise sehr hohen Temperaturen synthetisiert. Die sperrigen Diisopropylaminogruppen in 146 sollten die Kondensation noch zusätzlich erschweren.



155 kann ausgehend von 13 nicht hergestellt werden. Mit diesem Syntheseprinzip sollte es möglich sein, auch bisher nicht oder nur schwer zugängliche Triäfulvene²¹⁴ zu erhalten.

Die spektroskopischen Daten von 155 stehen im Einklang mit der Struktur und entsprechen weitgehend denen der bekannten Bis-dialkylamino-triafulvene 156 ($\text{R} = \text{NR}'_2$).

Die Reduktion von 146 mit Natriumborhydrid und auch mit Natriumcyanoborhydrid führt zu dem bekannten Cyclopropenylperchlorat 151^{12,207}. Wie schon bei dem Pyridiniovinamidiniumsalz 17 erfolgt der Angriff des Nucleophils nicht in 4-Stellung des Pyridinrings^{200a}. 151 wurde früher bei wässriger Aufarbeitung der Reaktio-



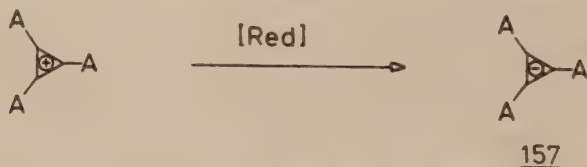
nen jeweils des Cyclopropenylumsalzes 13 mit Triphenylphosphan, n-Butyllithium oder t-Butylmagnesiumchlorid isoliert.

5.4. Reaktionen von Tetrachlorcyclopropen (TCCP) mit Pyridinen und mit dem 1,2,3-Triazin 6

5.4.1. Allgemeines

Das Cyclopropenylanionensystem ist ein 4π -Antiaromat^{215,216}. Versuche, Salze von Cyclopropenylanionen 157 zu isolieren, scheiterten bisher. Breslow^{215a} untersuchte den H/D-Austausch am Cyan-diphenyl-cyclopropen und anderen Cyclopropenen und erhielt erste experimentelle Hinweise auf Cyclopropenylanionen. Triphenylcyclopropen hat einen pK_a von 51 und ist damit ungefähr 10^{20} mal schwächer acid als Triphenylmethan. Für Trimethylcyclopropen ist der pK_a -Wert sogar 65 oder höher²¹⁷.

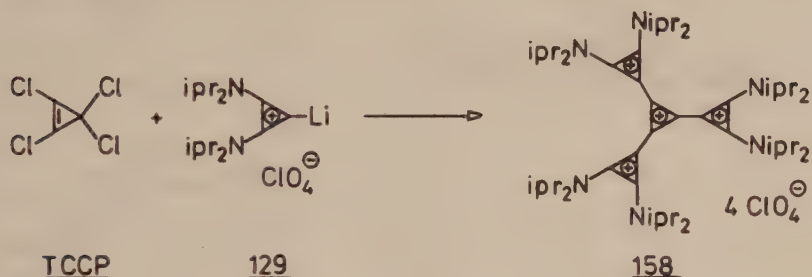
Ein Weg zu möglicherweise stabilen Vertretern dieser Verbindungsklasse wäre die Reduktion dreifach acceptorsubstituierter Cyclopropenylumsalze, die allerdings bisher unbekannt sind.



Die Pyridinio-cyclopropenylumsalze 146 und 147 zeigten bereits, daß der Pyridiniumrest eine starke Acceptorwirkung auf das Dreiringsystem ausübt. Der Gedanke war naheliegend, aus TCCP Tris-onio-cyclopropenylumsalze, also dreifach acceptorsubstituierte Cyclopropenylumverbindungen herzustellen.

Die Umsetzungen von TCCP mit Nucleophilen sind seit längerem bekannt^{7,10,12,203}. Häufig führen diese Reaktionen zu einer vollständigen Substitution des Dreirings. Kürzlich berichtete R.Weiss über die Synthese des Tris-cyclopropenylio-cyclopropenylumsalzes 158,

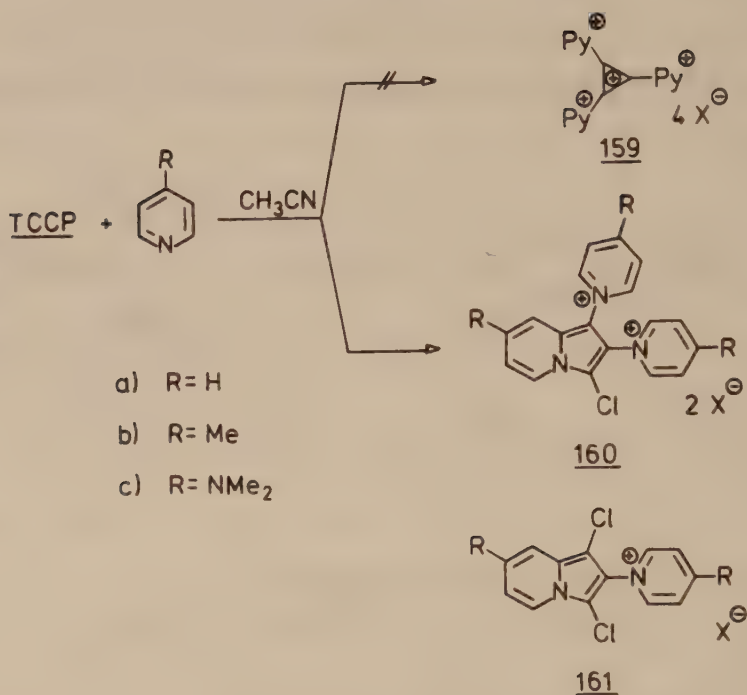
die erste polykationische Cyclopropenyliumverbindung¹⁸⁸. Wie in Kap. 5.3. ausgeführt, ist jedoch der Bis-dialkylamino-cyclopropenyliumrest in seiner elektronischen Wirkung mit einer Dialkylaminogruppe zu vergleichen, sodaß die Stabilität von 158 nicht überraschend ist.



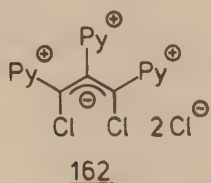
5.4.2. Synthese der Pyridiniumsalze 160

Pyridin, 4-Methyl-pyridin und 4-Dimethylaminopyridin (15) reagieren mit TCCP zu Produkten, die sich als schwerlösliche Niederschläge aus der Acetonitrillösung abscheiden. Die Elementaranalysen der Rohprodukte deuten darauf hin, daß sich die Pyridine mit TCCP im Verhältnis 3:1 umgesetzt haben. Es könnten also Tris-pyridinio-cyclopropenyliumsalze (159a-c) entstanden sein. Eine Arbeit, die kurz vor Abschluß dieser Untersuchungen von Streitwieser Jr. veröffentlicht wurde, ließ aber Zweifel an der Richtigkeit der Strukturzuordnung aufkommen²¹⁸. Er beschreibt die Umsetzungen von TCCP mit Pyridinen in Methylenchlorid. Bei diesen Reaktionen entstehen nicht Cyclopropenyliumsalze, sondern die Indolizinderivate 160 und 161. In Anlehnung an die Ergebnisse von Streitwieser ordnen wir den Umsetzungsprodukten der gleichen Reaktion in Acetonitril ebenfalls die Indolizinstruktur zu (spek-

trooskopische Daten s. Tab. 41).



Streitwieser formulierte den Mechanismus der Bildung von 160 über das Allylanion 162, ein Isomeres des Hydrochlorids von 160. Als Beweis führte er an, daß sowohl 2,6-Lutidin als auch 2,4,6-Collidin, die beide in 2-Stellung des Pyridinringes blockiert sind, ebenfalls mit TCCP zu schwarzen, schwerlöslichen Verbindungen reagieren. 161,



das Streitwieser als Nebenprodukt der Umsetzung von TCCP mit Pyridin erhielt und durch eine Röntgenstrukturanalyse sicherte, konnte bei der gleichen Reaktion in Acetonitril niemals nach-

Tab. 41 Spektroskopische Daten der Indolizine 160a-c

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(DMSO) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}, \lg \epsilon)$
<u>160a</u>	7.10(mc, 2H, Indo-H)	1625	390(2.99), s
$\times \text{H}_2\text{O}$	7.69(mc, Py-B-H)	1530	350(3.43), s
	8.03(mc, 3H, + Indo-H)	745	340(3.53)
	8.43(mc, 4H, Py-B-H + Py- γ -H)	740	280(4.18)
	8.87(mc, Py- α -H)	674	
	9.41(mc, 5H, + Indo-H)		
<u>160b</u>	2.39(s, 3H, Indo-CH ₃)	1632	486(3.32)
	2.71(s, 6H, Py-CH ₃)	1540	375(3.68)
	7.17(d, 1H, J=7Hz, H-6)	750	266(4.25)
	7.60(s, 1H, H-8)		
	8.10(d, 2H, J=6Hz, Py-B-H)		
	8.27(d, 2H, J=6Hz, Py-B-H)		
	8.50(d, 1H, J=7Hz, H-5)		
	9.40(mc, 4H, Py- α -H)		
	$^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	20.63(q, Indo-CH ₃); 21.87 und 22.14(q, Py-CH ₃); 104.10(s, C-1); 108.46(s, C-3); 113.31 und 118.10(d, Py-B-C); 121.52(s, C-9); 122.40(d, C-6); 126.30(s, C-2); 127.58(d, C-5); 129.06(d, C-8); 134.10(s, C-7); 142.75, 145.87 und 146.36(d, Py- α -C); 161.32 und 163.23(s, Py- γ -C);	

Forts. Tab. 41

	$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(DMSO) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}, \text{lg}\epsilon)$
<u>160c</u>	3.12(s, 6H, Indo-NCH ₃)	1642	435(3.20), s
	3.23(s, 6H, Py-NCH ₃)	1578	373(4.22)
	3.40(s, 6H, Py-NCH ₃)	819	354(4.20)
	7.03(mc, 5H, Py-8-H + Indo-H)		315(4.39) 287(4.55)
	8.10(mc, 2H, Indo-H)		
	8.75(d, 2H, J=7Hz, Py- α -H)		
	9.23(d, 2H, J=7Hz, Py- α -H)		

gewiesen werden. Die Rohprodukte der Umsetzungen von TCCP mit Pyridin, γ -Picolin und 4-Dimethylaminopyridin (15) sind äußerst hygroskopisch; 160a ist grünbraun, 160b grau und 160c gelb.

160a kann aus Acetonitril umkristallisiert werden und bildet dann gelbe Nadeln, deren Elementaranalyse und spektroskopische Daten den von Streitwieser für das Monohydrat von 160a angegebenen entsprechen. Die Elementaranalyse des grünbraunen Rohprodukts entspricht dem wasserfreien 160a. Eine völlig korrekte Analyse des wasserunlöslichen Bisperchloratsalzes von 160a konnte nicht erhalten werden.

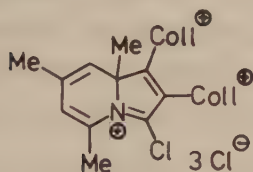
160b kann nicht umkristallisiert werden. Die Elementaranalyse des Rohprodukts stimmt mit den berechneten Werten des Hydrochlorids von 160b, bzw. denen des isomeren Allylanions 162, fast überein.

Für 160c wurde eine korrekte Elementaranalyse des Hydrochlorids erhalten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV-Vis-Daten von 160a und 160b weichen nicht von den Daten der entsprechenden Verbindungen ab, die Streitwieser angegeben hat. Die physikalischen Daten von 160c sind ebenfalls nur

mit der Indolizinstruktur zu vereinbaren.

Bei den von Streitwieser postulierten Allylanionen 162 handelt es sich jedoch eher um die Hydrochloride von 160. Ein solches Hydrochlorid bildet sich nicht bei 160a, wohl aber im Falle der basischeren 160b und 160c. Ein Indolizinderivat (163) kann auch für die Um-



163

setzung von TCCP mit 2,4,6-Collidin formuliert werden; die Schwerlöslichkeit und Hydrolyseempfindlichkeit muß nicht durch die Allylanionstruktur begründet sein. Einen Hinweis darauf, daß die Rohprodukte von 160a,b wirklich die

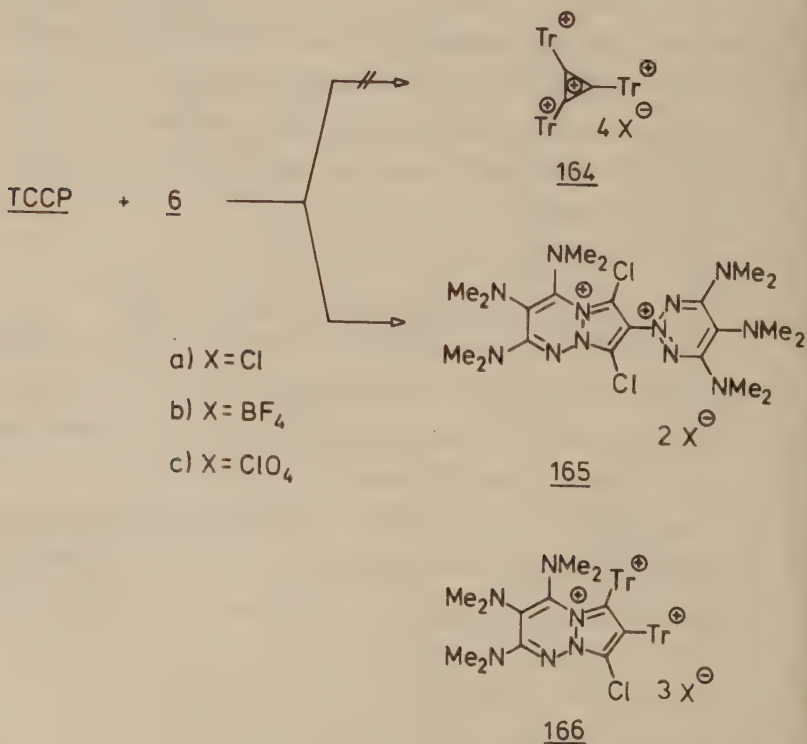
Hydrochloride sind, gibt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohprodukts 160b. Die 18 Signale in diesem Spektrum können nur durch die Indolizinstruktur erklärt werden. Aufgrund der höheren Symmetrie von 162 gegenüber 160 wären in einem Spektrum von 162 nur 10 Signale zu erwarten. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome der beiden Pyridiniumreste (s.Tab.41) in 1- und 2-Stellung des Indolizins ist nicht mit Sicherheit zu treffen.

5.4.3. Synthese des 1,2,3-Triaziniums Salzes 165

Einen weiteren Hinweis darauf, daß die Bildung von 163 möglich ist, könnte die Reaktion von Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) mit TCCP liefern. Falls auch bei dieser Umsetzung ein Indoliziniumderivat entstehen würde, obwohl in α -Position kein H-Atom steht.

TCCP reagiert mit 6 unter Zusatz von Natriumtetrafluoroborat in Acetonitril nach kurzer Blaufärbung der Lösung zu einem tiefroten, hygroskopischen Pulver. Wird die Reaktion in Methylenchlorid

durchgeföhrt, hält die blaue Farbe einige Stunden an; man isoliert aber bei der Aufarbeitung wieder nur ein tiefrotes Pulver. Aufgrund der elementaranalytischen Daten könnte das Tris-triazinio-cyclopropenylumsalz 164 entstanden sein. Die Elementaranalyse läßt jedoch letztlich keine Aussage zu, da sich für 164b und 165b zufällig C,H,N-Werte errechnen, die innerhalb der analytischen Fehlergrenze, und unter Berücksichtigung der Hydrolyseempfindlichkeit des Produkts, übereinstimmen (164b: C 35.53%, H 5.37%, N 24.86%; 165b: C 35.97%, H 5.18%, N 23.98%). 165b würde strukturell dem Nebenprodukt 161 der Umsetzung von TCCP mit Pyridin entsprechen. 166, ein 3:1-Reaktionsprodukt, kann allerdings aufgrund der gefundenen Analysenwerte ausgeschlossen werden.



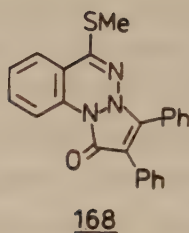
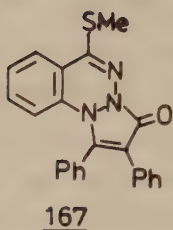
Aufschluß über die Stöchiometrie der Reaktion von TCCP mit dem 1,2,3-Triazin 6 gibt die Synthese der Chloride und Perchlorate. Nach deren Elementaranalyse hat TCCP mit Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) im Verhältnis 1:2 reagiert, es kann also nicht 164 entstanden sein (spektroskopische Daten von 165 s.Tab. 42).

Keines der Salze 165a-c kann umkristallisiert werden, da sie sich bei geringer Temperaturerhöhung merklich zersetzen, die Zersetzungsprodukte aber nicht abgetrennt werden können.

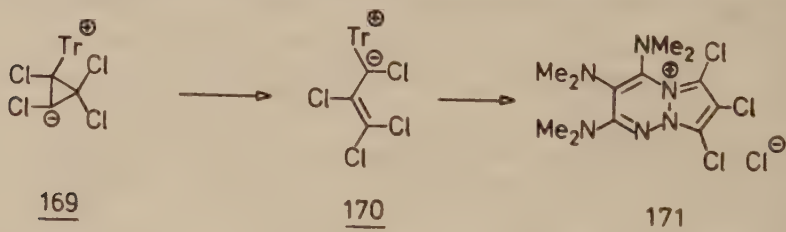
Tab. 42 Spektroskopische Daten der 1,2,3-Triaziniumsalze 165

Verb.	$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(DMSO) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}, \lg \epsilon)$
<u>165a</u>	2.77(bs, 12H, 6,8-NCH ₃) 2.90(bs, 12H, Tr-4,6-NCH ₃) 3.23(bs, 6H, 7-NCH ₃) 3.60(bs, 6H, Tr-5-NCH ₃)	1600 1570 1520	630(3.57), s 500(4.24) 303(4.45)
<u>165b</u>	dto. (in DMSO-d ₆)	zusätzl. 1080	dto.
<u>165c</u>	dto. (in DMSO-d ₆)	zusätzl. 1090	dto.

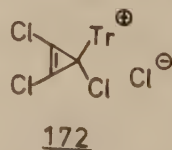
Neben der erwähnten Umsetzung von TCCP mit Pyridinen²¹⁸ zu Indolizinen, geben auch die Reaktionen von Cyclopropenonen¹²⁴ mit N-Heterocyclen Hinweise auf die Ringöffnung des Dreirings. Bereits in Kap. 2.3., S.63 ist die Umsetzung von 4-Methylmercapto-1,2,3-benzotriazin (73) mit Diphenylcyclopropenon aufgeführt. Bei Raumtemperatur werden 167 und 168, die beide strukturell 165 entsprechen, isoliert.



Wahrscheinlich entsteht 165 über das Additionsprodukt 169. Eine Ringöffnung, analog der von Cyclopropenenon²¹⁹, führt zu dem durch den Triaziniumrest stabilisierten Allylanion 170, das dann zu 171 cyclisiert. Die Substitution eines zweiten Chloratoms durch Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) kann sowohl auf der Stufe von 170 als auch auf der von 171 stattfinden. Ähnliche Reaktionssequen-

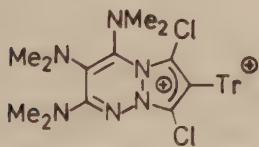


zen werden in einer neueren Übersicht über Umsetzungen von TCCP mit 1,3-Dipolen²²⁰ beschrieben. Der Primärangriff des 1,2,3-Triazins 6 am sp^3 -Zentrum von TCCP - dies würde zu 172 führen - kann ausgeschlossen werden, da ein Acceptorrest in 3-Stellung des Cyclopropens stabilisierend wirkt, eine Ringöffnung in diesem Falle also nicht zu erwarten wäre²¹⁶. Beobachtet wurde die Ring-



Raumtemperatur in Chloroform erfolgt^{217d}. Eine Ringerweiterung von 3-Acceptor-cyclopropenen wurde von Breslow beschrieben²²¹. Er erhielt ausgehend von 3-(1,2-Diphenyl)-cyclopropenyl-diphenylcarbinol über eine Cyclobutenium-Zwischenstufe 1,2,4-Triphenyl-naphthalin. Diese Reaktion läuft nach dem Muster einer Wagner-Meerwein-Umlagerung von Carbeniumionen ab.

Die ¹H-NMR-Spektren von 165a, 165b und 165c sind deckungsgleich. Alle Signale erscheinen als breite Singulettts. Zwei Singuletttsignale (2.90 und 3.60 ppm) finden sich bei fast gleicher chemischer Verschiebung wie die entsprechenden im Spektrum von 2-Methyl-4,5,6-tris-dimethylamino-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (84) (2.92 und 3.45 ppm). Sie sind deshalb den Dimethylaminoprotonen des Triaziniumrestes in 2-Stellung des Diazaindolizingerüstes zuzuordnen. Wie die Grenzstruktur 165A zeigt, sind die Signale der anderen Di-



165 A

methylaminoprotonen bei deutlich höherem Feld zu erwarten. Dies ist auch der Fall. Sie erscheinen bei 2.77 und 3.23 ppm; z.Vgl.: das Spektrum von Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) weist

die entsprechenden Signale bei 2.73 und 2.92 ppm auf.

Bei Erhöhung der Meßtemperatur (81°C) zersetzt sich 165a merklich. Die Signale von 165a finden sich darin etwas schärfer, daneben treten aber noch deutlich Signale auf, die von 6 herrühren könnten.

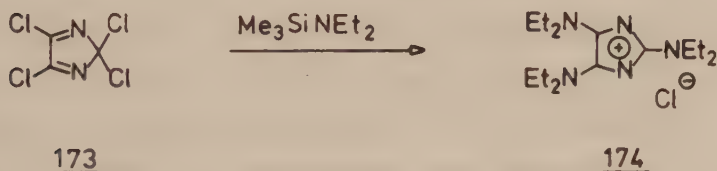
Die Elektronenspektren von 165a, 165b und 165c sind deckungsgleich. Dies gilt auch für die IR-Spektren, sieht man von den natürlich unterschiedlichen, charakteristischen Banden der Anionen in 165 ab.

Aus TCCP sind also weder mit 1,2,3-Triazinen noch mit Pyridinen dreifach acceptorsubstituierte Cyclopropenyliumsalze zu synthetisieren. Ein Ausweg, der bisher nicht weiter untersucht wurde, wäre die Verwendung von Trichlorcyclopropenyliumverbindungen für die Reaktionen mit Pyridinen. Bei dieser Synthese müßten im Primärschritt Salze des Typs 172 entstehen, sodaß zumindest auf dieser Stufe der Umsetzung keine Ringöffnung erfolgen kann.

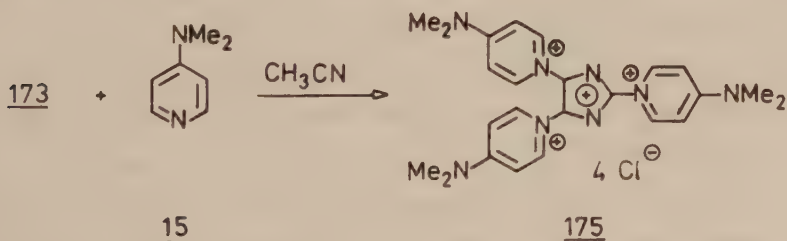
Erwähnt sei, daß die Reaktion von TCCP mit Dimethylaminopyridin unter Zusatz von Silbertetrafluoroborat zu einem in Methylenchlorid leichtlöslichen Festkörper führt, dessen Konstitution allerdings bisher noch nicht aufgeklärt wurde.

5.5. Reaktion von Tetrachlorimidazol mit Dimethylaminopyridin

Tetrachlorimidazol (173)²²² ist ein äußerst reaktives Elektrophil. Es reagiert mit aromatischen Aminen zu 4,5-Bis-aryl-amino-2H-imidazolaryliminen oder mit Diethylamino-trimethylsilan zu dem erstaunlich stabilen 174^{119d}, einem formalen 4π-Antiaromaten.



Wird 173 mit einem Überschuß von 4-Dimethylaminopyridin (15) in Acetonitril umgesetzt, so bildet sich sofort 175 in Form eines voluminösen, gelben Niederschlags (spektroskopische Daten s.Tab.43).



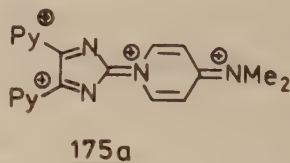
Die Elementaranalyse beweist, daß die Edukte im Verhältnis 1:3 miteinander reagiert haben.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 175 in $\text{DMSO}-d_6$ weist zwei Singulettssignale bei 3.23 und 3.43 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:1 auf, die den Dimethylaminoprotonen zuzuordnen sind. Die Dimethylaminoprotonen des Pyridiniumringes in 2-Stellung des Imidazolgerüsts sind also deutlich positiviert gegenüber denjenigen der Pyridiniumringe in

Tab. 43 Spektroskopische Daten des Imidazolyliumsalzes 175

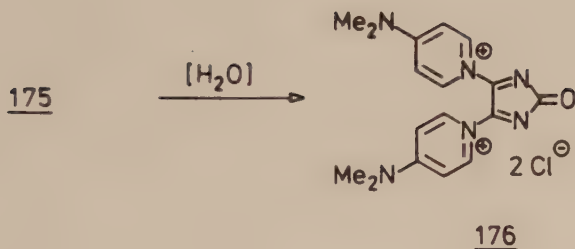
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ $\delta(\text{ppm})$	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	UV-Vis(DMSO) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}, \lg \epsilon)$
3.23(s, 12H, 4,5-Py-NCH ₃)	(1744)	348(3.86)
3.43(s, 6H, 2-Py-NCH ₃)	Hydrolyse	283(4.65)
6.94(d, 4H, J=8Hz, 4,5-Py-8-H)	1642	
7.23(d, 2H, J=8Hz, 2-Py-8-H)	1583	
8.16(mc, 6H, 2-Py- α -H)		
8.80(mc, 4,5-Py- α -H)		

in 4- und 5-Stellung. Eine Erklärung gibt die Grenzstruktur 175a. Die Pyridiniumreste in 4,5-Stellung können sich aus sterischen Gründen nicht koplanar zu dem Imidazolring anordnen, wohl aber der in 2-Position, also erwartet man von dessen Dimethylaminoprotonen ein Signal bei tieferem Feld, verglichen mit dem der Dimethylaminoprotonen der beiden anderen Pyridiniumsubstituenten.



Bei längerem Stehenlassen der gelben Lösung von 175 in DMSO-d₆ verfärbt sich diese langsam. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der dann orangen Lösung weist die Signale, die dem Pyridiniumrest in 2-Stellung zugeordnet wurden, nicht mehr auf, es trat offenbar eine Hydrolyse ein.

Die Lösung von 175 in Wasser fluoresziert orange, dabei tritt auch die Hydrolyse ein, da 175 aus der wässrigen Lösung nicht mehr zurückgewonnen werden kann. Versuche, die Hydrolyse präparativ durchzuführen und 176, auf dessen Bildung das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der orangen Lösung hindeutet, zu isolieren, scheiterten bisher.

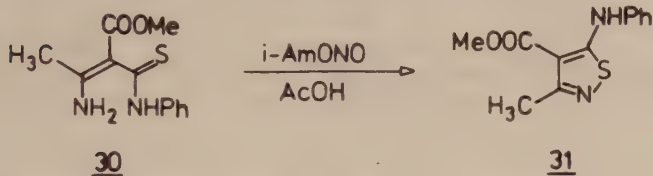


175 schmilzt bei 174°C unter Zersetzung, zeigt also eine relativ hohe thermische Stabilität, vgl. Schmp. (174) $63-64^{\circ}\text{C}$. Es weist eine höhere Reaktivität verglichen mit 174 auf, nimmt man die Hydrolyse als Maßstab; 174 kann nur mit 2N Salzsäure hydrolysiert werden.

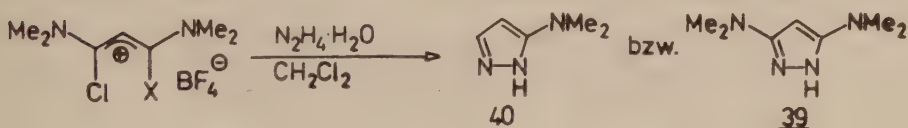
175 ist das erste acceptorsubstituierte Diazacyclopentadienylumkationsalz.

C. Zusammenfassung

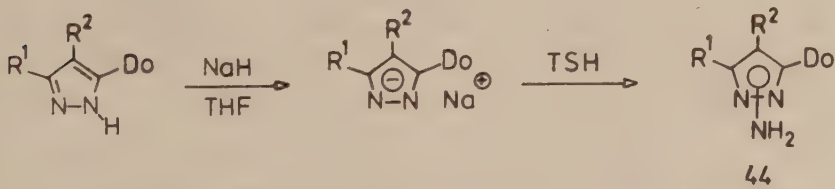
1. Die Nitrosierung von β -Amino-acrylsäureamiden führt zu C-Nitrosierungsprodukten. In einem Fall kann ein Isothiazol (31) isoliert werden.



2. Chlor-vinamidinium-tetrafluoroborate und -perchlorate reagieren mit Hydrazinhydrat zu Dimethylamino-1H-pyrazolen (39 und 40).

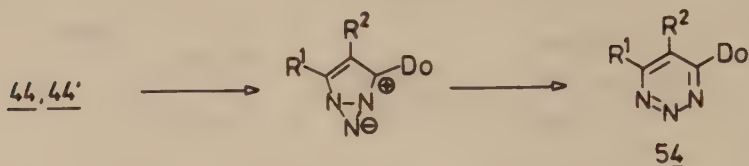


3. Donorsubstituierte 1H-Pyrazole (36, 37, 39 und 40) lassen sich mit Natriumhydrid in ihre Natriumsalze überführen. Diese setzen sich mit O-p-Toluolsulfonsäure-hydroxylamin (TSH) zu 1-Amino-pyrazolen (44) um. Der Angriff des Elektrophils erfolgt mit hoher Regioselektivität gemäß dem Allopolarisationsprinzip.

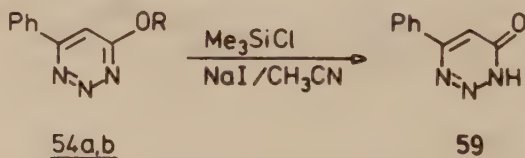


4. Durch Oxidation von 1-Amino-pyrazolen (44) mit Bleitetraacetat bei tiefen Temperaturen gelingt die Synthese von Alkoxy-1,2,3-triazinen (54). Da sowohl 1-Amino-3-alkoxy- als auch 1-Amino-5-alkoxy-pyrazole (44 bzw. 44') zu 54 reagieren, ver-

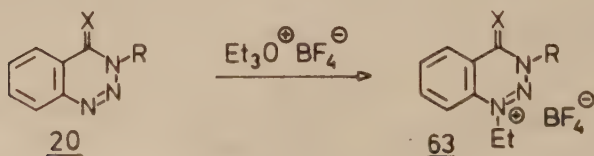
läuft die Triazinbildung wahrscheinlich über eine gemeinsame Zwischenstufe mit einem Triaziridinring.



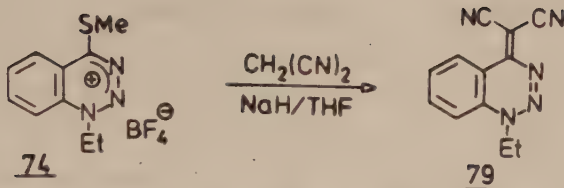
5. Alkoxy-1,2,3-triazine (54a und 54b) können mit Trimethyliod-silan zu 3,4-Dihydro-6-phenyl-4-oxo-1,2,3-triazin (59) umgesetzt werden. Monocyclische 3,4-Dihydro-1,2,3-triazinone waren bisher nicht bekannt.



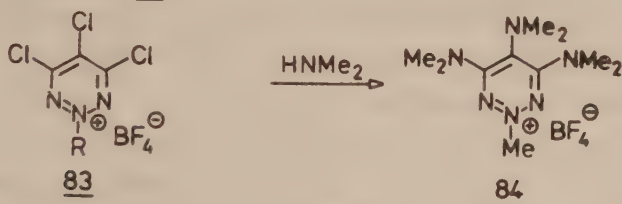
6. 3H-1,2,3-Benzotriazinone und -thione (20) reagieren mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat nur am N-1 und bilden Triazeniumsalze (63). Der Verbindungstyp der Triazeniumsalze wurde erst vor kurzem erstmals beschrieben.



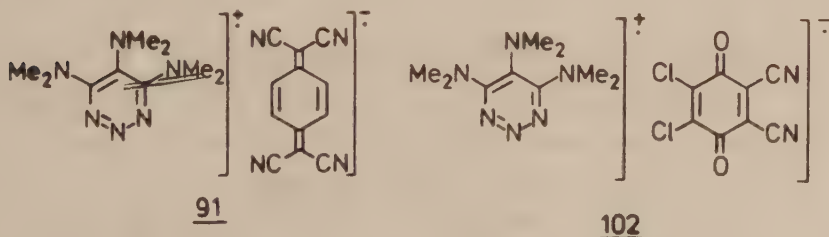
7. Die Alkylierung von 4-Methylmercapto-1,2,3-benzotriazin (73) führt zu einem cyclischen Diaza-cyaninsalz (74). Mit Malononitril entsteht daraus ein tiefrotes Merocyanin (79).



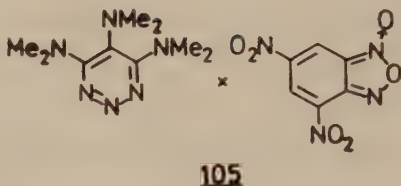
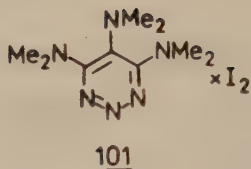
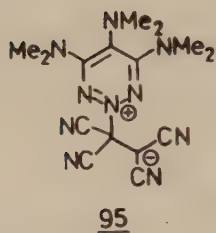
8. Trichlor-1,2,3-triazin (7) lässt sich mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten quatern risieren. Es bilden sich äußerst hydrolyseempfindliche 2-Alkyl-4,5,6-trichlor-1,2,3-triaziniumsalze (83). Das 2-Methyl-Derivat (83a) reagiert mit Dimethylamin zu 2-Methyl-4,5,6-tris-dimethylamino-1,2,3-triaziniumtetrafluoroborat (84).



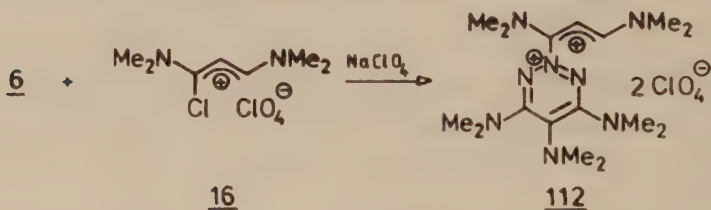
9. Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) setzt sich mit TCNQ und DDQ zu stabilen Radikalkation-Radikalanion-Komplexen (91 und 102) um. 91 ist schwarz, 102 leuchtend rot.



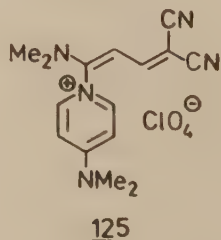
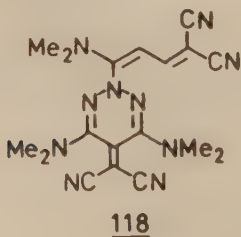
Die Umsetzung von 6 mit TCNE jedoch liefert einen schwarzen Dipol (95). 6 bildet sowohl mit Iod als auch mit Dinitrobenzofuroxan CT-Komplexe (101 und 105).



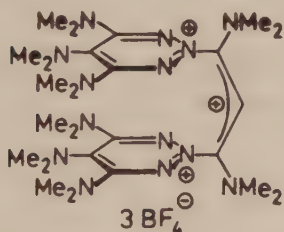
10. In Analogie zu den Umsetzungen von Monochlor-vinamidiniumsalzen (16) mit Triphenylphosphan und Pyridinen zu Phosphonio- und Pyridinio-vinamidiniumsalzen (109 und 17), reagiert auch Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) mit 16 zu einem roten Triazinio-vinamidinium-bisperchlorat (112).



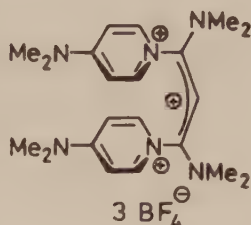
11. Während 112 mit zwei Äquivalenten Malononitril zu einem neuen Merocyanin (118) reagiert, wird bei der gleichen Umsetzung des entsprechenden Pyridinio-vinamidiniumsalzes (17) ein Pyridinio-butadien (125) isoliert.



12. Bis-1,2,3-triazinio- und Bis-pyridinio-vinamidiniumsalze (132 und 133) können aus 1,3-Dichlor-vinamidinium-tetrafluoroborat (38) mit Tris-dimethylamino-1,2,3-triazin (6) bzw. mit Dimethylaminopyridin (15) synthetisiert werden. In den Elektronenspektren von 132 und 133 sind Absorptionsmaxima zu finden, die durch den von Scheibe formulierten Assoziationseffekt zu erklären sind.

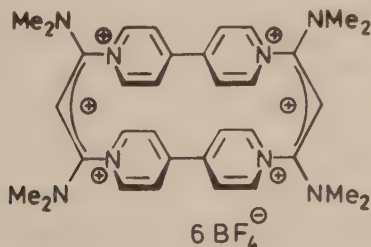


132



133

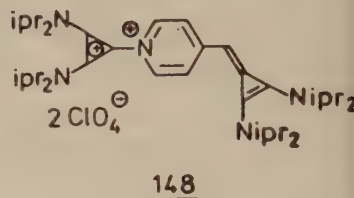
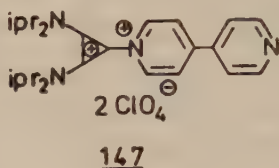
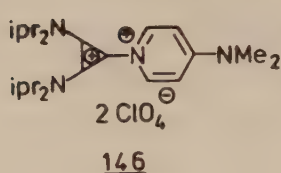
13. Ein cyclisches Hexakationsalz (140) kann aus dem 1,3-Dichlor-vinamidinium-tetrafluoroborat 38 mit 4,4'-Bipyridyl hergestellt werden. 140 ist die erste Verbindung, bei der zwei Bipyridyliumeinheiten durch nur je drei Zentren untereinander verknüpft sind.



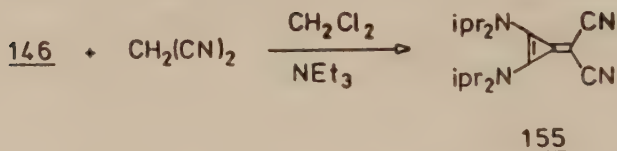
140

14. Bis-diisopropylamino-chlor-cyclopropenylum-perchlorat (13) reagiert mit Dimethylaminopyridin (15) und 4,4'-Bipyridyl

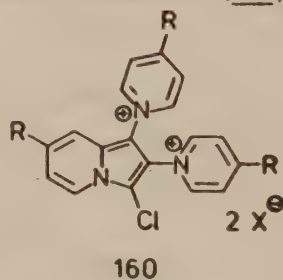
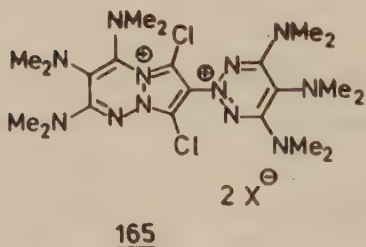
zu Pyridinio-cyclopropenylverbindungen (146 und 147), mit 4-Methyl-pyridin aber zu einem rotviolettten Cyaninsalz (148).



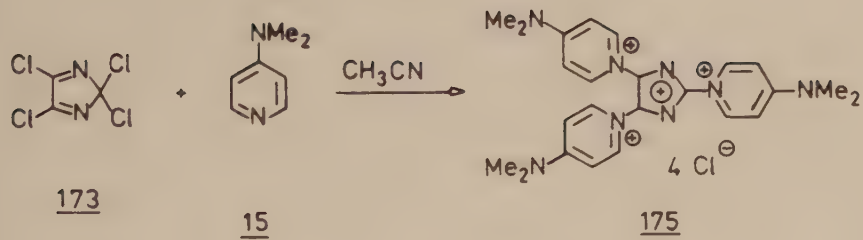
Aus 146 kann mit Malononitril in sehr guter Ausbeute ein Triäfulven (155) synthetisiert werden.



15. Tetrachlorocyclopropen (TCCP) setzt sich mit Tris-dimethyl-amino-1,2,3-triazin oder Pyridinen nicht zu Tris-triazinio- oder Tris-pyridinio-cyclopropenylumsalzen um, sondern es bilden sich Indolizin- bzw. Diazaindoliziniumsalze (160,165).



16. Tetrachlorimidazol reagiert mit Dimethylaminopyridin (15) zu Tris-dimethylaminopyridinio-imidazolyltium-tetrachlorid (175), dem ersten acceptorsubstituierten Vertreter des formal anti-aromatischen 1,3-Diaza-cyclopentadienyl-kationsystems.



D. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

¹H-Kernresonanzspektrometer EM 360 (Hersteller Varian)

¹³C-Kernresonanzspektrometer WP 80 (Hersteller Bruker)

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Routinemessungen)
(Hersteller Perkin-Elmer)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Hersteller Büchi); die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Selbstregistrierendes UV-Vis-Spektrometer DMR 10 (Hersteller Zeiss)

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften²²³ absolutiert.

Als Kühlmittel wurde Trockeneis in Isopropanol verwendet. Man erreicht damit Temperaturen bis ca. -75°C ²²⁴.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

1) 2-Amino-1-(N-benzyl-thiocarbamoyl)-crotonsäureamid (27)

2.0 g(0.02 mol) 2-Amino-crotonsäureamid und 3.0 g(0.02 mol) Benzylisothiocyanat wurden 4 h auf 70°C erhitzt. Das Rohprodukt wurde in Ethanol aufgenommen und umkristallisiert.

Ausbeute: 2.1 g(43%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 162-163°C

$C_{12}H_{15}OS$	Ber.	C 57.80	H 6.06	N 16.86	S 12.86
(249.30)	Gef.	C 57.97	H 6.16	N 16.78	S 12.96

2) 2-Amino-2-dimethylamino-1-(N-phenyl-thiocarbamoyl)-acrylsäureethylester (29a)

Zu 1.35 g(0.01 mol) Phenylisothiocyanat und 1.01 g(0.01 mol) Triethylamin, gelöst in 50 ml Methylenchlorid, wurden langsam bei RT 1.94 g(0.01 mol) 2-Amino-2-dimethylamino-acrylsäureethylester-hydrochlorid in 20 ml Methylenchlorid zugetropft, dann der Ansatz 1 d gerührt. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser extrahiert, abgetrennt und getrocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch Umkristallisieren aus Ethanol 2.5 g(85%) farblose Kristalle vom Schmp. 166-167°C erhalten.

$C_{14}H_{19}N_3O_2S$	Ber.	C 57.31	H 6.53	N 14.32
(293.42)	Gef.	C 56.92	H 6.37	N 13.40

3) 2-Amino-2-dimethylamino-1-(N-benzyl-thiocarbamoyl)-acrylsäureethylester (29b)

Wie unter 2) aus 1.49 g(0.01 mol) Benzylisothiocyanat, 1.01 g(0.01 mol) Triethylamin und 1.94 g(0.01 mol) 2-Amino-2-dimethylamino-acrylsäureethylester-hydrochlorid.

Ausbeute: 2.77 g(90%) farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 174-175°C

$C_{15}H_{21}N_3O_2S$	Ber. C 58.61 H 6.89 N 13.67 S 10.43
(307.42)	Gef. C 58.71 H 6.91 N 13.54 S 10.42

4) 5-Anilino-4-ethoxycarbonyl-3-methyl-isothiazol (31)

2.5 g (10 mmol) 2-Amino-1-(N-phenyl-thiocarbamoyl)-crotonsäuremethylester, 1.4 g (12 mmol) Isoamylnitrit und 2 ml Eisessig wurden in 50 ml Chloroform 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren wurde die rote organische Phase erst mit 1N Schwefelsäure, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abddestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.50 g (61%) farblose Nadeln vom Schmp. 75°C

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$	Ber. C 58.04 H 4.87 N 11.28
(248.24)	Gef. C 58.28 H 5.00 N 10.60

5) 3-Ethoxy-4-nitro-5-phenyl-pyrazol (36e)

4.7 g (25 mmol) 3-Ethoxy-5-phenyl-pyrazol (36b) wurden spatelweise zu 24 g rauchende Salpetersäure gegeben. Nach ca. 15 min wurde der Ansatz auf Eiswasser gegossen, der Niederschlag abgetrennt und in Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan/Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 2.6 g fahlgelbe Nadeln vom Schmp. 183-184°C

$C_{11}H_{11}N_3O_3$	Ber. C 56.65 H 4.76 N 18.02
(233.22)	Gef. C 56.84 H 5.09 N 17.65

6) 3-Ethoxy-5-(p-nitrophenyl)-pyrazol (36f)

3.8 g (20 mmol) 3-Ethoxy-5-phenyl-pyrazol (36b) wurden bei 0-5°C mit 4.8 ml eisgekühlter Nitriersäure ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4=10/14$) unter starkem Rühren versetzt. Nach ca. 30 min wurde der Ansatz auf Eiswasser gegossen, der Niederschlag abgetrennt und umkristallisiert aus Ethanol.

Ausbeute: 3.9 g (83%) hellgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 216-217°C

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$	Ber.	C 56.65	H 4.76	N 18.02
(233.22)	Gef.	C 57.04	H 5.01	N 18.20

7) 4-Chlor-3-ethoxy-5-methyl-pyrazol (36g)

a) 8.23 g (50 mmol) α -Chloracetessigsäureethylester und 5.25 g (50 mmol) Hydrazindihydrochlorid wurden 16 h in 120 ml Ethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren der abgekühlten Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mehrmals mit 2N Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der organischen Phase und Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt konnte auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petrolether/Ether nicht völlig rein erhalten werden.

Ausbeute: 1.2 g (14%) farblose, feine Nadeln vom Schmp. 107-108°C

$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}$	Ber.	C 44.87	H 5.65	N 17.45
(160.61)	Gef.	C 45.66	H 5.83	N 17.27

b) 2.52 g (20 mmol) 36c und 5.64 g (20 mmol) Chloramin-T wurden 1 h bei 90°C in 50 ml Wasser gerührt. Dann mit 20 ml 2N Natronlauge versetzt und erneut 0.5 h bei 90°C gehalten. Die heiße Reaktionsmischung wurde rasch abfiltriert, der Rückstand mit kaltem Wasser nachgewaschen. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan konnte 36g

in 63% Ausbeute (2.0 g) erhalten werden.

8) 4-Chlor-3-ethoxy-5-phenyl-pyrazol (36h)

Wie unter 7b) aus 1.88 g (10 mmol) Pyrazol 36b und 2.82 g (10 mmol) Chloramin-T. 36b kann nicht vollständig abgetrennt werden.

Ausbeute: 1.4 g (63%) farblose Nadeln vom Schmp. 129-131⁰C

$C_{11}H_{11}ClN_2O$	Ber.	C 59.33	H 4.98	N 12.58
(222.66)	Gef.	C 61.47	H 5.92	N 12.43

9) 4-Brom-3-methylthio-5-phenyl-pyrazol (37c)

4.09 g (10 mmol) Tetrabromphenolbrom und 1.88 g (10 mmol) Pyrazol 37a, gelöst in 70 ml Methylenchlorid, wurden über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Methylenchloridlösung erst mit 2N Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat, Abfiltrieren und Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.63 g (61%) fleischfarbene Nadeln vom Schmp. 112⁰C

$C_{10}H_9BrN_2S$	Ber.	C 44.62	H 3.37	N 10.41
(269.16)	Gef.	C 44.90	H 3.50	N 10.27

10) 3,5-Bis(dimethylamino)-pyrazol (39)

2.82 g (10 mmol) Dichlorvinamidiniumsalz 38 wurden in 100 ml siedendem Methylenchlorid mit 2.5 g (50 mmol) Hydrazinhydrat versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt, dann wurde die organische Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Methylenchloridphase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am WV abgezogen, das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.3 g (87%) fast farbloses Pulver vom Schmp. 122-123⁰C

Lit 66: 30%

Schmp. 108-110⁰C

11) 3-Dimethylamino-pyrazol (40)

Wie unter 10) aus 2.48 g (10 mmol) Chlorvinamidiniumsalz 16 und 1.5 g (30 mmol) Hydrazinhydrat in 50 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 0.9 g (81%) farbloses Öl vom Sdp. $104^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3$ Ber. C 54.03 H 8.16 N 37.81

(111.15) Gef. C 54.31 H 8.09 N 37.64

12) Ergänzungen zur Synthese des Tosylhydroxamats 43^{76,77}.

a) Die Reaktion mit Tosylchlorid muß mit Innenthermometer kontrolliert werden ($T < 20^{\circ}\text{C}$), die Kühlung besser mit Isopropanol/Trockeneis statt mit einer Eis/Kochsalz-Mischung.

b) Das rohe Tosylhydroxamat 43 muß in einem großen Exsikkator getrocknet werden, damit keine lokale Erwärmung auftreten kann. Das Phosphorpentoxid sollte nach 5-6 h erneuert werden. 43 nie länger als 24 h roh aufbewahren.

c) Umkristallisieren nur portionsweise; 50 g getrocknetes Rohprodukt werden schnell in 130 ml siedendes Methanol eingetragen, maximal 100 g/260 ml, und unter kräftigem Schütteln ohne Heizung gelöst. Die Kristallisation erfolgt durch tropfenweise Zugabe von Wasser bei Kühlung unter fließendem Wasser, gegebenenfalls durch Anreiben mit einem Glasstab initiiert. Ölige, erstarrte Produkte auf jeden Fall verwerfen.

d) Das umkristallisierte 43 wird in gleicher Weise getrocknet wie das Rohprodukt.

e) 43 kann dann im Kühlschrank über mehrere Monate ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

13) O-p-Toluolsulfonsäure-hydroxylamin (TSH) (42)

2 g (7.78 mmol) O-p-Toluolsulfonylacethydroxamsäureethylester 43 wurden unter Eiskühlung und starkem Rühren rasch zu 12 ml 60%iger Perchlorsäure (10 ml 70% HClO_4 + 2 ml H_2O) gegeben. Nach ca. 10 min schied sich das TSH als farbloser Feststoff ab. Nach weiteren 10 min wurde der Ansatz auf Eis gegossen, mit 30 ml Methylenchlorid dann die Mischung extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Trockenmittel abdekantiert (TSH zersetzt sich bei einer Filtration). Diese Methylenchloridlösung wurde für die elektrophilen Aminierungen eingesetzt. Der Ansatz entspricht 5.8 mmol TSH⁷⁹.

14) Allgemeine Vorschrift zur elektrophilen Aminierung der Pyrazole 36 und 37 mit TSH.

Zu einer Lösung (Suspension) von 5.8 mmol des Natriumsalzes des Pyrazols in ca. 20 ml Tetrahydrofuran wurde unter Eiskühlung die wie unter 13) beschriebene Lösung des TSH (5.8 mmol) in Methylenchlorid zugetropft. Während des Zutropfens schied sich das Natriumsalz der p-Toluolsulfonsäure gallertig ab. Nach 1 h bei RT wurde das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase liefert nach Trocknen über Natriumsulfat, Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum die meist kristallin anfallenden 1-Aminopyrazole 44, die anschließend umkristallisiert wurden.

15) 1-Amino-3(5)-methoxy-5(3)-phenyl-pyrazol (44a, 44a')

Wie unter 14) aus 0.69 g Natriumhydrid, 5.05 g (29 mmol) Pyrazol 36a in 60 ml THF und 150 ml TSH-Lösung (29 mmol).

Ausbeute: 4,5 g (82%) an 44a und 44a' im Verhältnis 1:1

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan/Chloroform (1:3) wurde 44a als farblose Quader vom Schmp. 160-161°C erhalten.

$C_{10}H_{11}N_3O$	Ber.	C 63.48	H 5.86	N 22.21
(189.21)	Gef.	C 63.42	H 5.85	N 22.05

16) 1-Amino-3(5)-ethoxy-5(3)-phenyl-pyrazol (44b, 44b')

Wie unter 14) aus 0.69 g (29 mmol) Natriumhydrid, 5.46 g (29 mmol) Pyrazol 36b in 50 ml THF und 150 ml TSH-Lösung (29 mmol).

Ausbeute 5.4 g (92%) an 44b und 44b' im Verhältnis 1:1

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan wurde 44b als farblose Quader vom Schmp. 118-119°C erhalten.

$C_{11}H_{13}N_3O$	Ber.	C 65.01	H 6.45	N 20.68
(203.23)	Gef.	C 65.18	H 6.56	N 20.70

17) 1-Amino-3-ethoxy-5-methyl-pyrazol (44c)

Wie unter 14) aus 0.69 g (29 mmol) Natriumhydrid, 3.65 g (29 mmol) Pyrazol 36c in 50 ml THF und 150 ml TSH-Lösung (29 mmol).

Ausbeute: 3.81 g (93%) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 62-63°C

$C_6H_{11}N_3O$	Ber.	C 51.05	H 7.86	N 29.77
(141.18)	Gef.	C 51.09	H 7.94	N 29.50

18) 1-Amino-3-methylmercapto-5-phenyl-pyrazol (44d)

Wie unter 14) aus 0.69 g (29 mmol) Natriumhydrid, 5.5 g (29 mmol) Pyrazol 37a in 60 ml THF und 150 ml TSH-Lösung (29 mmol).

Ausbeute: 5.6 g (92%) feine, fahlgelbe Nadeln aus Cyclohexan/Chloroform (2:1) vom Schmp. 109-110°C

$C_{10}H_{11}N_3S$	Ber.	C 58.51	H 5.40	N 20.47	S 15.62
(205.27)	Gef.	C 58.75	H 5.35	N 20.20	S 15.65

19) 1-Amino-3-ethoxy-5-(p-nitro-phenyl)-pyrazol (44e)

Wie unter 14) aus 0.35 g(14.5 mmol) Natriumhydrid, 3.41 g(14.5 mmol) Pyrazol 36f in 50 ml THF und 75 ml TSH-Lösung(14.5 mmol).

Ausbeute: 1.7 g(41%) gelbe, feine Nadeln aus Chloroform vom Schmp. 182-183°C

$C_{11}H_{12}N_4O_3$	Ber. C 53.22 H 4.87 N 22.57
(248.24)	Gef. C 52.69 H 4.40 N 19.83

20) 1-Amino-3-ethoxy-5-methyl-4-nitro-pyrazol (44f)

Wie unter 14) aus 0.27 g(11.6 mmol) Natriumhydrid, 1.98 g(11.6 mmol) Pyrazol 36d in 50 ml THF und 60 ml TSH-Lösung(11.6 mmol).

Ausbeute: 1.65 g(76%) blaßgelbe Nadeln aus Cyclohexan/Chloroform (1:1) vom Schmp. 108-109°C

$C_6H_{10}N_4O_3$	Ber. C 38.71 H 5.41 N 30.10
(186.17)	Gef. C 38.91 H 5.40 N 29.91

21) 1-Amino-4-chlor-3-ethoxy-5-methyl-pyrazol (44g)

Wie unter 14) aus 0.69 g(29 mmol) Natriumhydrid, 4.7 g(29 mmol) Pyrazol 36g in 50 ml THF und 150 ml TSH-Lösung(29 mmol).

Ausbeute: 2.85 g(56%) farblose, feine Nadeln aus Hexan vom Schmp. 89-90°C

$C_6H_{10}ClN_3O$	Ber. C 41.03 H 5.74 N 23.94
(175.50)	Gef. C 38.19 H 5.75 N 23.81

22) 1,5-Diamino-4-cyan-3-methylmercapto-pyrazol (44h)

Wie unter 14) aus 0.69 g(29 mmol) Natriumhydrid, 4.47 g(29 mmol) Pyrazol 37b in 80 ml THF und 150 ml TSH-Lösung(29 mmol).

Ausbeute: 3.97 g(81%) farblose Kristalle aus Methylenchlorid vom Schmp. 143°C

$C_5H_7N_5S$	Ber.	C 35.49	H 4.17	N 41.39	S 18.95
(169.22)	Gef.	C 35.58	H 4.25	N 41.31	S 18.91

23) 5-Methoxy-1-methyl-3-phenyl-pyrazol (50)

0.87 g(5 mmol) Pyrazol 36a und 0.74 g(5 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat wurden 3 d bei RT in Methylenchlorid gerührt. Die Methylenchloridlösung wurde zweimal mit je 50 ml 2N Natronlauge und dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand dann im Kugelrohrföfen bei 150°C im ÖV destilliert. Ausbeute: 0.9 g(96%) farbloses, bei ca. 20°C erstarrendes Öl.

$C_{11}H_{12}N_2O$	Ber.	C 70.19	H 6.43	N 13.89
(188.23)	Gef.	C 69.83	H 6.53	N 13.91

24) 4-Methoxy-6-phenyl-1,2,3-triazin (54a)

Bei -70°C wurden 2.44 g(5.5 mmol) Bleitetraacetat portionsweise in die Lösung von 0.94 g(5 mmol) 1-Aminopyrazol 44a in 50 ml Methylenchlorid eingetragen. Innerhalb 2 h ließ man den Ansatz auf RT kommen, gab drei Tropfen Glycerin zur Vernichtung des überschüssigen Bleitetraacetats zu, filtrierte über basisches Aluminiumoxid(Akt.Super 1), und zog das Lösungsmittel am WV ab. Ausbeute: 0.45 g(69%) farblos durchsichtige Quader aus Cyclohexan vom Schmp. 111-112°C

$C_{10}H_9N_3O$	Ber.	C 64.16	H 4.86	N 22.45
(187.20)	Gef.	C 64.51	H 4.89	N 22.77

25) 4-Ethoxy-6-phenyl-1,2,3-triazin (54b)

Wie unter 24) aus 12.2 g(27.5 mmol) Bleitetraacetat und 5.05 g

(25 mmol) 1-Aminopyrazol 44b.

Ausbeute: roh 3 g (60%), 0.1 g (2%) farblose Kristalle aus Cyclohexan vom Schmp. 62-63°C, Zersp. 177-178°C

$C_{11}H_{11}N_3O$	Ber.	C 65.65	H 5.51	N 20.88
(201.22)	Gef.	C 65.27	H 5.68	N 21.08

26) 5-Chlor-4-ethoxy-6-methyl-1,2,3-triazin (54c)

Wie unter 24) aus 8.42 g (19 mmol) Bleitetraacetat und 3.05 g (17.4 mmol) 1-Aminopyrazol 44g.

Ausbeute: 2.1 g (69%) farblose Nadeln aus Petrolether, etwas unreinigt mit Pyrazol 36g, vom Schmp. 39-40°C

$C_6H_8ClN_3O$	Ber.	C 41.49	H 4.65	N 24.21
(173.54)	Gef.	C 43.04	H 4.85	N 21.67

27) 4-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-1,2,3-triazin (54d)

Wie unter 24) aus 1.25 g (2.75 mmol) Bleitetraacetat und 0.47 g (2.5 mmol) 1-Aminopyrazol 44f.

Rohausbeute: 0.2 g fast farbloser Feststoff (43%), der mit ca. 10-15% Pyrazol 36d verunreinigt ist.

28) 1-(3-Methylmercapto-5-phenyl-pyrazol-1-azo)-3-methylmercapto-5-phenyl-pyrazol (55)

Wie unter 24) aus 2.44 g (5.5 mmol) Bleitetraacetat und 1.02 g (5 mmol) 1-Aminopyrazol 44d.

Ausbeute: 0.04 g (4%) gelbe Quader aus Cyclohexan vom Zersp. 120°C

$C_{20}H_{18}N_6S_2$	Molekülionenpeak im Massenspektrum: 406
(406.26)	

29) 3,4-Dihydro-6-phenyl-4-oxo-1,2,3-triazin (59)

4.7 g(25 mmol) Triazin 54a und 3.8 g(25 mmol) Natriumiodid wurden in 100 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert und bei RT 2.7 g(25 mmol) Trimethylsilylchlorid in 20 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft. Nach 4 d wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen. Die Lösung wurde einmal mit 50 ml Natriumthiosulfatlösung, dann zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. 59 wurde durch Extrahieren der organischen Phase mit 100 ml 2N Natronlauge, Abtrennen der wässrigen Phase und Ausfällen mit 2N Salzsäure bei pH=7 als amorphes Pulver erhalten, das aus Methylenchlorid bei -20°C umkristallisiert werden konnte.

Ausbeute: 0.45 g(26%) fast farbloses Pulver vom Zersp. 135°C

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ Ber. C 62.42 H 4.08 N 24.26

(173.17) Gef. C 58.20 H 4.08 N 24.16

Hochauflösende Masse: 173.167

30) 1-Ethyl-3,4-dihydro-3-methyl-4-oxo-1,2,3-benzotriazinium-tetrafluoroborat (63a)

1.61 g(10 mmol) Benzotriazinon 20a und 1.9 g(10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 25 ml Methylenchlorid über Nacht gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.7 g(64%) farblose Nadeln vom Schmp. $158-159^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}$ Ber. C 43.39 H 4.37 N 15.18

(276.83) Gef. C 43.97 H 4.38 N 15.42

31) 1-Ethyl-3,4-dihydro-3-isopropyl-4-oxo-1,2,3-benzotriazinium-tetrafluoroborat (63b)

Wie unter 30) aus 1.83 g (10 mmol) Benzotriazinon 20b und 1.9 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 25 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 1.4 g (46%) farblose Nadelchen aus Ethanol vom Schmp.

230-232°C

$C_{12}H_{16}BF_4N_3O$ Ber. C 47.22 H 5.28 N 13.77

(305.20) Gef. C 47.19 H 5.20 N 13.72

32) 3-t-Butyl-1-ethyl-3,4-dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazinium-
-tetrafluoroborat (63c)

Wie unter 30) aus 2.03 g (10 mmol) Benzotriazinon 20c und 1.9 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 25 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 1.6 g (50%) farblose, feine Nadeln aus Ethanol vom

Schmp. 203°C

$C_{13}H_{18}BF_4N_3O$ Ber. C 48.96 H 5.69 N 13.18

(318.91) Gef. C 49.01 H 5.66 N 13.44

33) 3-Benzyl-1-ethyl-3,4-dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazinium-
-tetrafluoroborat (63d)

Wie unter 30) aus 2.37 g (10 mmol) Benzotriazinon 20d und 1.9 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 1.8 g (51%) farblose Nadeln aus Ethanol vom Schmp.

150-152°C

$C_{16}H_{16}BF_4N_3O$ Ber. C 54.41 H 4.57 N 11.90

(353.20) Gef. C 54.93 H 4.78 N 11.72

34) 1-Ethyl-3,4-dihydro-3-methyl-4-thiono-1,2,3-benzotriazinium-tetrafluoroborat (63e)

Wie unter 30) aus 0.89 g (5 mmol) Benzotriazinthion 20e und 0.95 g (5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 0.6 g (41%) oranges Pulver aus Ethanol vom Schmp.
194-195°C

$C_{10}H_{12}BF_4N_3S$	Ber.	C 40.98	H 4.13	N 14.34
(293.09)	Gef.	C 41.21	H 4.02	N 14.20

35) 1-Ethyl-3,4-dihydro-3-isopropyl-4-thiono-1,2,3-benzotriazinium-tetrafluoroborat (63f)

Wie unter 30) aus 2.05 g (10 mmol) Benzotriazinthion 20f und 1.9 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 0.5 g (16%) hellrote Plättchen aus Ethanol vom Schmp.
211-213°C

$C_{12}H_{16}BF_4N_3S$	Ber.	C 45.87	H 5.02	N 13.08
(321.20)	Gef.	C 45.82	H 4.87	N 12.88

36) 1-Ethyl-4-methylmercapto-1,2,3-benzotriazinium-tetrafluoroborat (74)

Wie unter 30) aus 0.89 g (5 mmol) 4-Methylmercapto-1,2,3-benzotriazin (73) und 0.95 g (5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 0.9 g (62%) hellorange Nadeln aus Ethanol vom Schmp.
165-166°C

$C_{10}H_{12}BF_4N_3S$	Ber.	C 40.98	H 4.13	N 14.34
(293.10)	Gef.	C 41.38	H 4.12	N 13.72

37) 1-Ethyl-3,4-dihydro-4-(N-phenylimino)-1,2,3-benzotriazin-
nium-tetrafluoroborat (78)

1.46 g(5 mmol) Benzotriaziniumsalz 74 und 0.93 g(10 mmol) Anilin wurden über Nacht in 20 ml Methylenchlorid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.55 g(32%) orange,verfilzte Nadelchen vom Schmp.

192-193°C

$C_{15}H_{15}BF_4N_4$ Ber. C 53.28 H 4.47 N 16.57

(338.11) Gef. C 53.55 H 4.45 N 16.64

38) 1-Ethyl-3,4-dihydro-4-dicyanomethylen-1,2,3-benzotriazin(79)

Zu 1.46 g(5 mmol) Benzotriaziniumsalz 74 und 0.12 g(5 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 0.33 g(5 mmol) Malononitril,in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Nach 1 h bei RT wurde das Lösungsmittel im WV abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.5 g(45%) rote Quader vom Schmp. 164-165°C

$C_{12}H_9N_5$ Ber. C 64.56 H 4.06 N 31.38

(223.24) Gef. C 64.32 H 4.04 N 31.18

39) 1-Methylmercapto-3-(bisethoxycarbonylmethylen)-4,4-(3,4-dihydroisochinolin)-dicarbonsäure-diethylester (80)

0.45 g(2.56 mmol) Benzotriazin 73 und 0.84 g(2.56 mmol) Tetracarbethoxyallen wurden in 50 ml Xylol 2 d unter Rückfluß zum

Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das erstarrende Öl aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.8 g(65%) hellgelbe Quader vom Schmp. 114-115°C

$C_{23}H_{27}NSO_8$ Ber. C 57.85 H 5.70 N 2.93

(477.53) Gef. C 59.26 H 5.68 N 3.08

40) 4,5,6-Trichlor-2-methyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat(83a)

0.46 g(2.5 mmol) Triazin 7 und 0.37 g(2.5 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid 2 d bei RT gerührt. Der farblose Niederschlag wurde unter Stickstoff abgefrittet, mehrmals mit Methylenchlorid nachgewaschen und anschließend am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.54 g(75%) farbloses Pulver vom Schmp. 86-87°C

$C_4H_3BCl_3F_4N_3$ Ber. C 16.78 H 1.05 N 14.70

(286.21) Gef. C 17.25 H 1.50 N 13.67

41) 4,5,6-Trichlor-2-ethyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat(83b)

Wie unter 40) aus 0.92 g(5 mmol) Triazin 7 und 0.95 g(5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid.

Ausbeute: 1.1 g(73%) farblose Nadeln vom Schmp. 153-155°C

$C_5H_5BCl_3F_4N_3$ Ber. C 20.00 H 1.68 N 13.99

(300.28) Gef. C 20.07 H 1.80 N 14.16

42) 4,5,6-Triisdimethylamino-2-methyl-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat (84)

Bei -78°C wurde Dimethylamin im Überschuß auf die Suspension von 385 mg(1 mmol) Triaziniumsals 83a in Methylenchlorid kondensiert. Nach 1 h bei RT wurde die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über Natrium-

sulfat getrocknet. 84 wurde nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus Isopropanol als gelbe Nadeln vom Schmp. 121-122°C erhalten.

Ausbeute: 0.2 g(65%)

$C_{10}H_{21}BF_4N_6$	Ber.	C 38.48	H 6.78	N 26.17
(312.12)	Gef.	C 38.39	H 6.74	N 25.98

43) 4,6-Dichlor-2,5-dihydro-2-methyl-5-oxo-1,2,3-triazin (85)

568 mg(2 mmol) Triaziniumsals 83a und 252 mg(2 mmol) Oxalsäure-dihydrat wurden 2 d in Methylenchlorid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.28 g(78%) leicht gelbliche Kristalle vom Schmp.

122-123°C

$C_4H_3Cl_2N_3O$	Ber.	C 26.69	H 1.68	N 23.35
(180.00)	Gef.	C 26.86	H 1.80	N 22.38

44) N-(2,6-Dichlor-4-methyl-3,4,5-triaza-cyclohexa-2,5-dienyliden)-p-toluolsulfonhydrazid (86)

286 mg(1 mmol) Triaziniumsals 83a und 372 mg(2 mmol) p-Toluolsulfonhydrazid wurden über Nacht in Methylenchlorid gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Chloroform/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert. Ausbeute: 0.32 g(95%) gelbe Kristalle vom Zersp. 182-184°C

$C_{11}H_{11}Cl_2N_5O_2S$	Ber.	C 37.91	H 3.18	N 20.09
(348.51)	Gef.	C 37.05	H 3.34	N 19.72

45) 4,6-Bisdimethylamino-2,5-dihydro-2-methyl-5-thiono-1,2,3-triazin (87)

0.6 g(1.75 mmol) Triaziniumsals 84a und 2 g(Überschuß) Natriumsulfid·9 H₂O wurden 2 d im 2-Phasensystem Methylenchlorid/Wasser gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus wenig Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.12 g(31%) dunkelrote Nadeln vom Schmp. 125°C(Zers.)

C ₈ H ₁₅ N ₅ S	Ber.	C 45.04	H 7.09	N 32.83	S 15.03
(213.31)	Gef.	C 45.24	H 6.85	N 31.31	S 15.90

46) (4,5,6-Trisdimethylamino-1,2,3-triaziniumyl)-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (91)

Zu 0.42 g(2 mmol) TCNQ, das in 30 ml wasserfreiem Acetonitril bei 60°C gelöst wurde, tropfte man 0.42 g(2 mmol) Triazin 6 in 20 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach 1 h bei 60°C wurde noch 16 h bei RT weiter gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Ether nachgewaschen. Durch Sublimation im ÖV bei 130°C wurde dann überschüssiges TCNQ weitgehend entfernt.

Ausbeute: 0.55 g(66%) schwarzes Pulver mit grünem Oberflächen-glanz vom Zersp.ab 225°C

C ₂₁ H ₂₂ N ₁₀	Ber.	C 60.86	H 5.35	N 33.80
(414.43)	Gef.	C 63.90	H 5.49	N 28.15

47) (4,5,6-Trisdimethylamino-2-methyl-1,2,3-triazinium)-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (94)

Zu 180 mg(0.5 mmol) Triaziniumsals 84a in 10 ml Wasser wurden langsam unter Rühren 130 mg(0.6 mmol) Lithium-TCNQ 93 in 10 ml

Wasser zugetropft. Der Niederschlag wurde nach 10 min abfiltriert, mehrmals mit Wasser nachgewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.25 g (100%) dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 161-162°C

$C_{22}H_{21}N_{10}$	Ber. C 62.10	H 4.98	N 32.92
(425.47)	Gef. C 61.72	H 5.79	N 32.75

48) 1-[2-(4,5,6-Trisdimethylamino-1,2,3-triazinio)]-1,1,2,2-tetracyano-ethanid (95)

Zu 0.42 g (2 mmol) Triazin 6 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei RT 0.25 g (2 mmol) TCNE in 20 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft. Nach 1 d wurde das Lösungsmittel am WV abgezogen, der Rückstand aus wenig Acetonitril/Ether bei -20°C umkristallisiert.

Ausbeute: 0.19 g (28%) schwarzes Pulver vom Zersp. 98°C

$C_{15}H_{18}N_{10}$	Ber. C 53.24	H 5.36	N 41.40
(338.37)	Gef. C 52.92	H 5.43	N 39.20

49) (4,5,6-Trisdimethylamino-1,2,3-triaziniumyl)-2,3-dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinonid (102)

Zu einer Lösung von 0.45 g (2 mmol) DDQ in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0.42 g (2 mmol) Triazin 6 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft. Nach 1 h wurde der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Acetonitril nachgewaschen.

Ausbeute: 0.4 g (48%) leuchtend rotes Pulver vom Zersp. 214°C

$C_{17}H_{18}Cl_2N_8O_2$	Ber. C 46.69	H 4.15	N 25.63
(437.28)	Gef. C 46.69	H 5.26	N 25.41

1) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

2) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.
3) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.
4) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.
5) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

6) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

7) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

8) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

9) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

10) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

11) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

12) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

13) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

14) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

15) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

16) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

17) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

18) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

durch Filtration abgetrennt wurden.

19) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

$C_{16}H_{32}Cl_2N_8O_8$ Ber. C 35.89 H 6.03 N 20.93

(535.39) Gef. C 36.00 H 5.96 N 20.74

20) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

21) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

22) 1.0 g (0.01 mol) 1,2-Dichloroethan (DCE) in 10 ml 1,2-Dichloroethan (DCE) gelöst.

freiem Methylenchlorid wurden drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet über Natriumsulfat, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 70 mg (19%) feine Nadeln mit grünem Oberflächenglanz
vom Schmp. 250°C

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{10}$	Ber. C 57.43 H 5.36 N 37.21
(376.41)	Gef. C 57.16 H 5.46 N 35.79

53) 1-(4,4-Dicyano-1-dimethylamino-1,3-butadienyl)-4-dimethylamino-pyridinium-perchlorat (125)

2.24 g (5 mmol) Pyridinio-vinamidiniumsalz 17, 0.66 g (10 mmol) Malononitril und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin wurden in 100 ml wasserfreiem Chloroform 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen abgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend aus wenig Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 1.0 g (58%) feine, leuchtendgelbe Nadeln, die ab 230°C sintern und sich bei 264°C zersetzen

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_4$	Ber. C 48.98 H 4.90 N 19.04
(367.79)	Gef. C 49.14 H 4.89 N 18.39

54) 3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-1-(4-dimethylamino-pyridinio)-propen-iminium-bis-(7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid) (126)

447 mg (1 mmol) Pyridinio-vinamidiniumsalz 17 in 10 ml Acetonitril wurden zu 442 mg (2 mmol) Lithiumsalz des TCNQ 93, gelöst in 20 ml Wasser, getropft. Der sofort gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 0.65 g(100%) kleine, kupferglänzende Quader, die sich
ab 189-190°C zersetzen

$C_{38}H_{32}N_{12}$	Ber.	C 68.49	H 4.91	N 25.60
(656.74)	Gef.	C 68.52	H 4.98	N 25.52

55) 3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-1,3-bis-[2-(4,5,6-tris-dimethyl-
amino-1,2,3-triazinio)]-propen-iminium-tris-tetrafluorobo-
rat (132)

Zu 282 mg(1 mmol) Dichlorvinamidiniumsalz 38 und 220 mg(2 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden langsam 420 mg(2 mmol) Triazin 6 getropft. Die dunkelviolette Reaktionsmischung wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf die Hälfte eingeeengt und unter Stickstoff abgefrittet. Das Filtrat wurde dann mit wenig trockenem Ether überschichtet; im Tiefkühlschrank kristallisiert 132 in Form eines dunkelroten, sehr hygroskopischen Pulvers vom Zersp. 137°C.

Ausbeute: 0.48 g(60%)

$C_{25}H_{49}B_3F_{12}N_{14}$	Ber.	C 37.24	H 6.13	N 24.32
(806.17)	Gef.	C 36.67	H 6.41	N 24.07

56) 3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-1,3-bis-(4-dimethylamino-pyridi-
nio)-propen-iminium-tris-tetrafluoroborat (133)

Wie unter 55) aus 2.82 g(10 mmol) Dichlorvinamidiniumsalz 38, 2.18 g(20 mmol) Natriumtetrafluoroborat und 2.44 g(20 mmol) Dimethylaminopyridin 15 in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid.

Ausbeute: 5.80 g(92%) roh; 1.85 g(29%) aus Eisessig fahlgelbe Nadeln, die ab 229°C sintern und sich ab 268°C zersetzen.

$C_{21}H_{33}B_3F_{12}N_6$ Ber. C 40.04 H 5.28 N 13.34
(629.95) Gef. C 40.00 H 5.54 N 12.98

57) Di-3,N':3,N'-[3-dimethylamino-N,N-dimethyl-1-(N-(4,4'-bipyridyl))]-propen-iminium]-hexakis-tetrafluoroborat (140)

Wie unter 55) aus 2.82 g(10 mmol) Dichlorvinamidiniumsalz 38, 2.18 g(20 mmol) Natriumtetrafluoroborat und 1.56 g(10 mmol) 4,4'-Bipyridyl in 100 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausbeute: 1.70 g(30%) schwarzes Pulver vom Schmp. 98-99°C

$C_{34}H_{42}B_6F_{24}N_8 \times 4 H_2O$

(1147.63) Ber. C 35.58 H 4.39 N 9.76
Gef. C 35.29 H 4.24 N 9.59

58) 2,3-Bis-diisopropylamino-1-(4-dimethylamino-pyridinio)-cyclopropenylum-bisperchlorat (146)

Wie unter 55) aus 6.42 g(20 mmol) Chlorcyclopropenylumperchlorat 13, 2.45 g(20 mmol) Natriumperchlorat und 2.45 g(20 mmol) Dimethylaminopyridin 15 in 100 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausbeute: 9.60 g(88%) roh; 6.40 g(57%) feine, farblose Nadeln aus Methylenchlorid/Ether, die ab 230°C sintern und sich ab 258°C zersetzen.

$C_{22}H_{38}Cl_2N_4O_8$ Ber. C 47.40 H 6.87 N 10.05
(557.45) Ber. C 46.37 H 6.86 N 10.19

59) 2,3-Bis-diisopropylamino-1-(4,4'-bipyridyl)-cyclopropenylum-bisperchlorat (147)

Wie unter 55) aus 1.86 g(5 mmol) Chlorcyclopropenylumperchlorat 13, 0.62 g(5 mmol) Natriumperchlorat und 0.78 g(5 mmol) 4,4'-Bi-

pyridyl in 50 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausbeute: 1.70 g (58%) feine Nadeln mit Grauschimmer (aus Ethanol)
vom Zersp. 124-125°C

$C_{25}H_{36}Cl_2N_4O_8$	Ber.	C 50.76	H 6.14	N 9.47
(591.48)	Gef.	C 49.30	H 6.16	N 9.63

60) 1-[N-[4-(4-(1,2-Bis-diisopropylamino-triafulvenyl)-pyridinio)]-2,3-bis-diisopropylamino-cyclopropenylium-bisperchlorat (148)

3.71 g (10 mmol) Chlorcyclopropenyliumperchlorat 13, 0.62 g (5 mmol) Natriumperchlorat und 0.51 g (5 mmol) Triethylamin wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und langsam mit 0.47 g (5 mmol) γ -Picolin in 20 ml Methylenchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, der nicht umkristallisiert werden konnte ohne das Auftreten von unabtrennbaren Zersetzungsprodukten, am Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.00 g (79%) tiefblaues Pulver vom Zersp. 162-163°C

$C_{36}H_{61}Cl_2N_5O_8$	Ber.	C 56.68	H 8.06	N 9.18
(762.80)	Gef.	C 55.17	H 7.83	N 9.03

61) 1,1-Dicyano-3,4-bis-diisopropylamino-triafulven (155)

1.67 g (3 mmol) Pyridinio-cyclopropenyliumsalz 146, 0.30 g (3 mmol) Triethylamin und 0.20 g (3 mmol) Malononitril wurden 2 h in Methylenchlorid bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde erst mit 2N Salzsäure, dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand lieferte nach Umkristallisation aus Essigester 155 in Form

farblos, durchsichtiger Quader, die bei 230-232°C schmelzen.

Ausbeute: 0.73 g(81%)

$C_{18}H_{28}N_4$	Ber.	C 71.96	H 9.39	N 18.65
(300.43)	Gef.	C 72.01	H 9.38	N 18.57

62) 1-[1-(3-Chlor-2-pyridinio)-indoliziny]-pyridinium-dichlorid (160a)

Zu 0.89 g(5 mmol) TCCP in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurde 1.50 g(20 mmol) Pyridin, gelöst in 10 ml trockenem Acetonitril, getropft. Der sofort abgeschiedene Niederschlag wurde nach 1 h abgefrittet und mehrmals mit trockenem Acetonitril nachgewaschen, anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.0 g(96%) grünbraunes Pulver vom Schmp. 98-99°C

$C_{18}H_{14}Cl_3N_3$	Ber.	C 57.09	H 3.73	N 11.10
(378.68)	Gef.	C 56.39	H 4.03	N 10.00

gelbe Nadeln aus Acetonitril/Wasser vom Schmp. 152°C

$C_{18}H_{14}Cl_3N_3 \times H_2O$	Ber.	C 54.50	H 4.06	N 10.59
(396.70)	Gef.	C 54.41	H 4.31	N 10.33

feine, gelbe Nadeln aus Acetonitril/Ether vom Schmp. 192-193°C als Bisperchlorat

$C_{18}H_{14}Cl_3N_3O_8$	Ber.	C 42.67	H 2.79	N 8.29
(506.68)	Gef.	C 43.60	H 2.89	N 8.50

63) 1-[1-(3-Chlor-2-(4-methyl-pyridinio)-7-methyl)-indoliziny]-4-methyl-pyridinium-dichlorid (160b)

Wie unter 62) aus 0.89 g(5 mmol) TCCP und 1.85 g(20 mmol) 4-Methyl-pyridin in 60 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausbeute: 2.1 g(92%) graues Pulver

$C_{21}H_{20}Cl_2N_3 \times HCl$	Ber.	C 55.16	H 4.63	N 9.19
(457.23)	Gef.	C 55.94	H 5.61	N 9.15

64) 1-[1-(3-Chlor-2-(4-dimethylamino-pyridinio)-7-dimethylamino)]-pyridinium-dichlorid (160c)

Wie unter 62) aus 1.78 g(10 mmol) TCCP und 4.30 g(35 mmol) 4-Dimethylaminopyridin(15) in 65 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausbeute: 5.30 g(98%) äußerst hygroskopisches, fahlgelbes Pulver

$C_{24}H_{29}Cl_3N_6 \cdot xHCl$ Ber. C 52.95 H 5.56 N 15.44

(544.36) Gef. C 53.07 H 6.13 N 15.51

65) 2-[2-(1,3-Dichlor-6,7,8-tris-dimethylamino-5,9-diaza-indolizinio)]-4,5,6-tris-dimethylamino-1,2,3-triazinium-dichlorid (165a)

Wie unter 62) aus 0.53 g(3 mmol) TCCP und 1.89 g(9 mmol) 1,2,3-Triazin 6 in 30 ml wasserfreiem Acetonitril.

Ausbeute: 1.60 g(89%) äußerst hygroskopisches, dunkelrotes Pulver

$C_{21}H_{36}Cl_4N_{12} \cdot 2H_2O$ Ber. C 39.69 H 6.34 N 26.45

(635.44) Gef. C 39.95 H 6.14 N 24.45

dunkelrotes Pulver vom Zersp. 135-140°C als Bis-tetrafluoroborat (165b)

$C_{21}H_{36}B_2Cl_2F_8N_{12}$ Ber. C 35.97 H 5.18 N 23.98

(701.13) Gef. C 36.17 H 5.87 N 24.39

dunkelrotes Pulver vom Zersp. 128-130°C als Bis-perchlorat (165c)

$C_{21}H_{36}Cl_4N_{12}O_8$ Ber. C 34.72 H 5.00 N 23.14

(726.40) Gef. C 37.47 H 5.60 N 23.27

66) 2,4,5-Tris-(4-dimethylamino-pyridinio)-imidazolylium-tetra-chlorid (175)

Wie unter 62) aus 2.06 g(10 mmol) Tetrachlorimidazol(173) und 4.00 g(33 mmol) 4-Dimethylaminopyridin(15) in 50 ml wasserfreiem

Acetonitril.

Ausbeute: 5.40 g(94%) leuchtend gelbes, äußerst hygroskopisches

Pulver vom Zersp. 176°C

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_8$	Ber. C	50.36	H	5.28	N	19.58
(572.37)	Gef. C	49.78	H	6.10	N	18.45
$\times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	Ber. C	49.58	H	5.72	N	19.27

E. Literaturverzeichnis

1. H.Neunhoeffer in P.F.Wiley, Heterocyclic Compounds, Vol.33, Wiley Interscience, New York 1978
2. E.M.Smolin und L.Rapaport, Heterocyclic Compounds, Interscience Publ.Inc., New York 1959
3. E.A.Chandross und G.Smolinsky, Tetrahedron Lett. 1960, 19
4. S.W.Tobey und R.West, Tetrahedron Lett. 1963, 1179
5. R.Breslow, J.T.Groves und G.Ryan, J.Am.Chem.Soc. 89, 5048 (1967)
6. S.W.Tobey und R.West, J.Am.Chem.Soc. 86, 1459 (1964)
7. Z.Yoshida und Y.Tamara, J.Am.Chem.Soc. 93, 2573 (1971)
8. R.Gompper und U.Jersak, Tetrahedron Lett. 1973, 3409
9. R.Breslow et al., J.Am.Chem.Soc. 79, 5318 (1957)
10. a) U.Jersak, Dissertation Universität München 1974
b) G.Seybold, U.Jersak und R.Gompper, Angew.Chem. 85, 918 (1973)
11. R.Gompper und K.Schönafinger, Chem.Ber. 112, 1529 (1979)
12. K.Schönafinger, Dissertation Universität München 1977
13. R.Gompper und K.Schönafinger, Chem.Ber. 112, 1535 (1979)
14. G.Höflich, W.Steglich und H.Vorbrüggen, Angew.Chem. 90, 602 (1978)
15. a) H.Wieland, Chem.Ber. 40, 4260 (1907)
b) C.Wurster und R.Sendtner, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 1803 (1879)
16. a) E.Weitz und K.Fischer, Angew.Chem. 38, 1110 (1925)
b) E.Weitz, Angew.Chem. 39, 1193 (1926)
17. a) J.H.Perlstein, Angew.Chem. 89, 534 (1977)
b) R.J.Hoare und J.M.Pratt, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1969, 1320
c) G.Briegleb, Elektr.-Donor-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961
18. J.Ferraris, D.D.Dowan, V.Valatka und J.H.Perlstein, J.Am.Chem.Soc. 95, 948 (1973)

19. a) E.M.Engler und V.V.Patel, J.Am.Chem.Soc. 96,7376(1974)
b) M.Narita und C.U.Pittmann Jr., Synth. 1976,489
20. a) C.Priesner, Dissertation Universität München 1977
b) R.Weiss, C.Priesner und H.Wolf, Angew.Chem. 91,505(1979)
21. H.Kölbl, Dissertation Universität München 1977
22. E.Kujath, Dissertation Universität München 1983
23. H.Berneth und S.Hünig, Topics Curr.Chem. 92,1(1980)
24. R.Sobotta, Dissertation Universität München 1979
25. W.Geuder, S.Hünig und A.Suchy, Angew.Chem. 95,501(1983)
26. B.M.Adger, C.W.Rees und R.C.Storr, J.Chem.Soc.,Perkin Trans. I 1975,45
27. a) M.S.Gibson, J.Chem.Soc. 1963,3539
b) G.Ege, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 4,699(1965)
c) R.K.Smalley und H.Suschitzky, Tetrahedron Lett. 1966,3465
d) G.Ege, Chem.Ber. 101,3079(1968)
e) G.Ege und F.Pasedach, Chem.Ber. 101,3089(1968)
f) D.H.Hey, C.W.Rees und A.R.Todd, J.Chem.Soc.(C) 1968,1028
g) H.E.Crabtree, R.K.Smalley und H.Suschitzky, J.Chem.Soc. (C) 1968,2730
h) A.W.Murray und K.Vaughan, J.Chem.Soc.(C) 1970,2070
28. a) E.M.Burgess und G.Milne, Tetrahedron Lett. 1966,93
b) K.R.Henery-Logan und J.V.Rodricks, J.Am.Chem.Soc. 85,3524(1963)
c) A.W.Krebs, persönliche Mitteilung
29. H.Finger, J.Prakt.Chem. 37,431(1888)
30. H.Meerwein et al., Chem.Ber. 89,2060(1956)
31. H.Hansen, S.Hünig und K.Kishi, Chem.Ber. 112,445(1979)
32. R.Gompper und N.Sengüler, Tetrahedron Lett. 1983,1.Dr.
33. G.Olah et al., J.Org.Chem. 42,3761(1977)

34. L.Fieser und M.Fieser in Reagents for Org.Synth., J.Wiley & Sons, Inc. New York 1967,452 ff
35. T.C.Gallagher und R.C.Storr, Tetrahedron Lett. 1981,2909
36. J.A.Montgomery und H.J.Thomas, J.Med.Chem. 15,182(1972)
37. A.Ohsawa, H.Arai, H.Ohnishi und H.Igeta, J.Chem.Soc.,Chem. Comm. 1980,1182
38. A.Ohsawa, H.Arai, H.Ohnishi und H.Igeta, J.Chem.Soc.,Chem. Comm. 1981,1174
39. G.Adembri, F.Ponticelli und P.Tedeschi, J.Heterocycl.Chem. 9,1219(1972)
40. G.Adembri, A.Camparini und F.Ponticelli, J.Heterocycl.Chem. 18,957(1981)
41. T.Kato, H.Yamanaka und S.Kuono, Yakugaku Zasshi 90,509(1970)
42. T.Kato, T.Chiba und M.Sasaki, Heterocycl. 16,577(1981)
43. H.Hertel und G.Heubach, Liebigs Ann.Chem. 1974,1399
44. J.Goerdeler und H.W.Pohland, Chem.Ber. 96,526(1963)
45. a) J.Goerdeler und H.W.Pohland, Chem.Ber. 94,2950(1961)
b) J.Goerdeler und H.Horn, Chem.Ber. 96,1551(1963)
c) J.Goerdeler und U.Keuser, Chem.Ber. 97,3106(1964)
46. S.A.Glickmann und A.C.Cope, J.Am.Chem.Soc. 67,1017(1945)
47. H.Hennicke, Liebigs Ann.Chem. 344,19(1906)
48. N.Takamura, T.Mizoguchi, K.Koga und S.Yamada, Tetrahedron 31,227(1975)
49. R.Gompper und K.Schönafinger, Chem Ber. 112,1514(1979)
50. Organikum, Org.-chem. Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977,245
51. T.L.Ho und G.A.Olah, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 15,774(1976)
52. G.A.Olah, S.Narang, B.Balaram-Gupta und R.Malhotra, J.Org.Chem. 44,1247(1979)

53. G.A.Olah und S.Narang, Tetrahedron 38,2225(1982)
54. R.B.Silverman, R.E.Radek und N.P.Hacker, J.Org.Chem. 44,4444(1979)
55. a) C.W.Rees et al., J.Chem.Soc., Perkin Trans. I 1975,31
b) C.D.Campbell und C.W.Rees, J.Chem.Soc.(C) 1969,742
56. G.Colin, Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate, Braunschweig 1897
57. L.Wolff, Chem Ber. 37,2833(1904)
58. H.J.Backer und W.Meijer, Rec.Trav.Chim. 45,428(1926)
59. R.Gompper und W.Töpfl, Chem.Ber. 95,2861(1962)
60. R.Gompper und W.Töpfl, Chem.Ber. 95,2871(1962)
61. a) S.M.S.Chauhan und H.Junjappa, Synth. 1975,798
b) S.M.S.Chauhan und H.Junjappa, Tetrahedron 32,1779(1976)
62. B.W.Barry, P.Birkett und I.L.Finar, J.Chem.Soc.(C) 1969,1328
63. M.Hesse, H.Meier und B.Zeeh, Spektr. Meth. in der org. Chem., Thieme-Verlag, Stuttgart 1979,115
64. B.B.Dey, J.Chem.Soc. 107,1646(1915)
65. K.B.Sharpless, A.O.Chong und K.Oshima, J.Org.Chem. 41,177(1976)
66. S.Batori, pers. Mitteilung
67. G.Ege und P.Arnold, Angew.Chem. 86,237(1974)
68. H.G.Viehe und Z.Janousek, Angew.Chem. 85,837(1973), Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 12,806(1973)
69. H.G.Viehe und Z.Janousek, Angew.Chem. 83,614(1971)
70. G.J.Voghel, T.L.Eggerichs und H.G.Viehe, J.Org.Chem. 39,1233(1974)
71. M.Junius, Dissertation Universität München 1981, S.131
72. R.Guggenberger, unveröffentlichte Ergebnisse

73. H.J.Matsugama und L.F.Audrieth, Inorg.Synth. 5,122(1957)
74. G.H.Coleman und H.L.Johnson, Inorg.Synth. 1,59(1939)
75. Eine Übersicht:
Y.Tamura, J.Minamikawa und M.Ikeda, Synth. 1977,1
76. L.A.Carpino, J.Am.Chem.Soc. 82,3133(1960)
77. EGA-Chemie, Handbuch der Feinchemikalien 1983/84
78. a) G.Zinner, Angew.Chem. 72,76(1960)
b) G.Zinner und E.-U.Ketz, Synth. 1973,165
c) G.Zinner, Arch.Pharm. 293,657(1960)
79. a) M.H.Millen und W.A.Waters, J.Chem.Soc.(B) 1968,408
b) E.Glover und K.Rowbotton, J.Chem.Soc.,Perkin Trans.
I 1976,367
80. H.Koga, M.Hirobe und T.Okamoto, Tetrahedron Lett. 1978,1291
81. E.Buchner, M.Fritsche, A.Papendieck und H.Wilter, Liebigs
Ann.Chem. 273,214 und 232(1893)
82. K.von Auwers und P.Heimke, Liebigs Ann.Chem. 458,186(1927)
83. K.von Auwers und H.Schuhlmann, Chem.Ber. 59,1043(1926)
84. A.N.Kost und I.I.Grandberg, Adv.Heterocycl.Chem. 6,347(1966)
85. J.P.Wibaut und J.W.P.Boon, Helv.Chim.Acta 44,1171(1961)
86. W.Hückel, J.Datow und E.Simmersbach, Phys.Chem. A
186,129(1940)
87. N.E.White und M.Kilpatrick, J.Phys.Chem. 59,1044(1955)
88. W.Hückel und W.Jahnentz, Chem.Ber. 74,652(1941)
89. R.Gompper und H.-U.Wagner, Angew.Chem. 88,389(1976), Angew.
Chem.Int.Ed.Engl. 15,321(1976)
90. a) A.Albert und G.B. Barlin, J.Chem.Soc. 1959,2384
b) A.Albert und J.N.Phillips, J.Chem.Soc. 1956,1294

91. a) G.A.Olah und H.Meyr, J.Org.Chem. 41,3448(1976)
b) R.Gompper und H.H.Vogt, Chem.Ber. 114,2884(1981)
92. T.A.Holek, S.Sadigh-Esfandiary, F.R.Carter und D.J.Sardella, J.Org.Chem. 45,2400(1980)
93. C.W.Rees et al., J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1971,828
94. R.A.Abramovitch und B.A.Davies, Chem.Rev. 64,149(1964)
95. D.M.Lemal in W.Llowski, Nitrenes, Interscience Publ., New York 1970, Kap. 10
96. W.D.Hinsberg, P.G.Schultz und P.B.Dervan, J.Am.Chem.Soc. 104,766(1982)
97. E.Fischer und H.Troschke, Liebigs Ann.Chem. A 199,294(1879)
98. B.V.Joffe und M.A.Kuznetsov, Russ.Chem.Rev. 41,131(1972)
99. J.I.Cadogan und J.B.Thomson, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1969,770
100. M.V.George und K.S.Balachandran, Chem.Rev. 75,491(1975)
101. C.D.Campbell und C.W.Rees, J.Chem.Soc.(C) 1969,742
102. A.J.Fatiadi, Synth. 1976,65 und 133
103. H.Baumgärtel und H.Zimmermann, Chem.Ber. 99,843(1966)
104. G.K.Harner, I.R.Peat und W.F.Reynolds, Can.J.Chem. 51,915(1973)
105. M.Lissel und K.Drechsler, Synth. 1983,459
106. a) F.M.Dean et al., Tetrahedron Lett. 1966,4153
b) G.I.Feutrill und R.N.Mirrington, Austr.J.Chem. 1972,1719
c) S.U.Kulkarni und V.D.Patil, Heterocycles 18,163(1982)
107. G.Wagner und H.Gentzsch, Pharm. 23,923(1968)
108. B.Stanovnik und M.Tisler, J.Heterocycl.Chem. 8,785(1971)
109. a) J.V.Braun, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37,2678(1904)
b) E.Beckmann und E.Fellrath, Liebigs Ann.Chem. 273,1(1893)
c) C.Chew und F.L.Pyman, J.Chem.Soc. 23,2318(1927)

- d) A.Pinner und F.Klein, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 11,4(1878)
- e) F.L.Pyman, J.Chem.Soc. 19,367(1923)
- f) R.von Walther und A.Grossmann, J.prakt.Chem. 78,478(1908)
110. H.Bredereck, F.Effenberger und H.P.Beyerlin, Chem.Ber. 97,3076,3082(1964)
111. Eine Übersicht:
R.F.Abdulla und R.S.Brinkmeyer, Tetrahedron 35,1675(1979)
112. C.Pöpperl, Dissertation Universität München 1974
113. H.Böhme und H.G.Viehe in E.C.Taylor, Adv.in Org.Chem. 9(1)
John Wiley & Sons, New York 1976
114. a) A.C.Nair und M.F.G.Stevens, J.Chem.Soc.(C) 1971,2317
b) H.Finger, J.prakt.Chem. 37,431(1888)
c) E.Van Heyningen, J.Am.Chem.Soc. 77,6562(1955)
d) M.Reissert, Chem.Ber. 42,3709(1909)
e) R.Le Blanc, Can.J.Chem. 50,2544(1972)
115. H.N.E.Stevens und M.F.G.Stevens, J.Chem.Soc.(C) 1970,2289
116. A.W.Ellis und E.C.Lovesey, J.Chem.Soc.(B) 1967,1285
117. a) G.W.Fischer, J.prakt.Chem. 320,659(1978)
b) F.Klages und E.Zange, Liebigs Ann.Chem. 607,35(1957)
c) K.C.Murdock, J.Org.Chem. 33,1367(1968)
118. B.J.Clark und R.Grayshan, J.Chem.Res.(M) 1981,3783
119. a) R.Gompper und R.Sobotta, Tetrahedron 1979,921
b) H.Meerwein et al., Chem.Ber. 89,2060(1956)
c) R.Gompper und M.Junius, Tetrahedron Lett. 1980,2883
d) R.Gompper und K.-P.Bichlmayer, Tetrahedron Lett. 1980,2879
e) J.A.Van Allan und G.A.Reynolds, J.Heterocycl.Chem. 17,1585(1980)

- f) D.Lloyd und H.McNab, Angew.Chem. 88,496(1976), Angew.
Chem.Int.Ed.Engl. 15,459(1976)
- g) Ch.Jutz, Fortschr.Chem.Forsch. 73,125(1978)
- h) V.Nair und C.S.Cooper, Tetrahedron Lett. 1980,3155
120. Th.Severin, H.Lerche und L.Mayring, Chem.Ber. 113,970(1980)
121. a) Th.Förster, Z.Elektrochem.Angew.Phys.Chem. 45,548(1939)
b) Th.Förster, Z.Phys.Chem. 47,245(1940)
c) Th.Förster, Z.Elektrochem.Angew.Phys.Chem. 47,52(1941)
122. H.N.E.Stevens und M.F.G.Stevens, J.Chem.Soc.(C) 1970,765
123. U.Wolf, Dissertation Universität München 1978
124. C.W.Rees et al., J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1980,808
125. C.Koshima et al., Bull.Chem.Soc.Jap. 42,2389(1969)
126. A.Schönberg und A.Wagner in Houben-Weyl-Müller, Methoden der
organischen Chemie, 4.Aufl., Bd. IX, S.704, Thieme-Verlag
Stuttgart 1955
127. vgl. Literatur 63, 9.19
128. R.Gompper und H.Glückner, unveröffentlichte Ergebnisse
129. a) G.A.Olah, T.Nakajima und G.K.S.Prakash, Angew.Chem.
92,837(1980), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19,811(1980) und
dort zitierte Literatur
b) H.Bock, Chem.Ber. 116,273(1983)
130. A.R.Forrester, J.M.Hay und R.H.Thomson in Org.Chem. of Free
Radicals, Academic Press New York 1968, Kap. 6
131. R.Foster und T.J.Thomson, Trans Faraday Soc. 58,860(1962)
aber auch:
T.W.Taylor und W.Baker in Siggwick's Org.Chem. of Nitrogen
Oxford University Press 1973,98 ff

132. a) Y.Matsunaga, J.Chem.Phys. 40,3453(1964)
b) D.D.Eley, Research 12,293(1959)
133. W.Wiedemann, Chemiker-Zeitung 106,275(1982)
134. a) H.Meier und W.Ahlbrecht, Z.Physik.Chem.(N.F.) 39,248(1963)
b) D.R.Kearns, G.Tollin und M.Calvin, J.Chem.Phys.
32,1020(1960)
c) H.Hoegl, G.Barchietto und D.Tar, Photochem.Photobiol.
16,335(1972)
135. a) L.B.Coleman et al., Solid State Comm. 12,1125(1973)
b) vgl. auch Lit. 18
136. F.Wudl, Pure Appl.Chem. 54,1051(1982)
137. J.B.Torrance, Acc.Chem.Res. 12,81(1979)
138. G.Vincow in E.T.Kaiser und L.Kevan, Radical Ions, Interscience Publ., New York 1968, Kap. 4, S. 151 ff
139. a) A.Zweig und W.G.Hodgson, Proc.Chem.Soc. 1964,417
b) J.S.Hyde und H.W.Brown, J.Chem.Phys. 37,368(1962)
140. a) I.C.Lewis und L.S.Singer, J.Chem.Phys. 43,2712(1965)
b) E.A.Lucken, Theor.Chim.Acta (Berlin) 1,397(1963)
141. P.Smejtek, J.Honzl und V.Metalova, Collect.Czech.Chem.Comm.
30,3875(1965)
142. D.L.Allars, B.C.Gilbert und R.Norman, J.Chem.Soc.,Chem.Comm.
1965,319
143. R.Breslow, Pure Appl.Chem. 54,927(1982)
144. O.W.Webster, W.Mahler und R.E.Benson, J.Am.Chem.Soc.
84,3678(1962)
145. D.S.Acker und W.R.Hertler, J.Am.Chem.Soc. 84,3370(1962)
146. a) W.R.Hertler, H.D.Hartzler, D.S.Acker und R.E.Benson
J.Am.Chem.Soc. 84,3387(1965)

- b) J.Daub, A.Hasenhündl und K.Rapp, Chem.Ber. 115,2643(1982)
147. Y.Iida, Bull.Chem.Soc.Jap. 42,71 und 637 (1969)
148. L.R.Melby, Can.J.Chem. 43,1448(1965)
149. G.N.Sausen, W.J.Middleton und V.A.Engelhardt,
J.Am.Chem.Soc. 80,2815(1958)
150. A.Sasaki, J.Aihara und Y.Matsunaga, Bull.Chem.Soc.Jap.
47,2926(1974)
151. R.E.Merrifield und W.D.Phillips, J.Am.Chem.Soc. 80,2778(1958)
152. W.Slough, Trans Faraday Soc. 59,2445(1963)
153. R.Gompper, W.Elser und H.J.Müller, Angew.Chem. 79,473(1967)
154. V.Figala, Dissertation Universität München 1970
155. Th.Gessner, Diplomarbeit Universität München 1982
156. R.Gompper und G.Lechner, unveröffentlichte Ergebnisse
157. a) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 498,16(1932)
b) R.Huisgen, M.Morikawa, K.Herbig und E.Bruun, Chem.Ber.
100,1094(1967)
c) K.Gollnick und H.Hartmann, Tetrahedron Lett. 1982,2651
158. J.Kommandeur, J.Mol.Phys. 4,509(1961)
159. a) Y.Matsunaga, J.Chem.Phys. 41,1609(1964)
b) Y.Matsunaga, J.Chem.Phys. 42,1982(1965)
c) R.M.Scribner, J.Org.Chem. 31,3671(1966)
160. a) R.Foster und M.I.Foreman in S.Patai, The Chemistry of the
Chinonoid Compounds, Teil 1, Kap. 6, S. 257 ff,
John Wiley & Sons, New York-London 1974
b) R.D.Srivastava und G.Prasad, Bull.Chem.Soc.Jap.
43,1611(1970)
161. A.Ottenberg, R.L.Brandon und M.E.Browne, Nature 201,1119(1964)
162. Y.Matsunaga, Nature 205,72(1965)

163. H.Kainer und W.Otting, Chem.Ber. 88, 1921(1955)
164. E.Noelting, E.Grandmougin und O.Michel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 25, 3328(1892)
165. A.J.Boulton und P.B.Gosh in A.R.Katritzky und A.J.Boulton, Benzofuroxanes, Adv.Heterocycl.Chem., Academic Press, New York 1962
166. W.P.Norris, R.J.Spear und R.W.Read, Austr.J.Chem. 36, 297(1983)
167. a) C.A.Fyfe, S.W.H.Damji und A.Knoll, J.Am.Chem.Soc. 101, 956(1979)
b) M.R.Crampton, J.Chem.Soc., Perkin Trans II 1981, 533
168. a) F.Terrier, F.Millot und W.P.Norris, J.Am.Chem.Soc. 98, 5883(1976)
b) J.W.Bunting, Adv.Heterocycl.Chem. 25, 1(1979)
c) F.Terrier, Chem.Rev. 82, 77(1982)
169. J.C.Halle, M.J.Pouet, M.P.Simonnin und F.Terrier, Tetrahedron Lett. 1983, 493
170. a) R.R.Bard und M.J.Strauss, J.Am.Chem.Soc. 97, 3789(1975)
b) C.F.Bernasconi, Acc.Chem.Res. 1978, 147
c) J.F.Bunnett, S.Sehiguchi und L.A.Smith, J.Am.Chem.Soc. 103, 4865(1981)
171. J.Schelble, Dissertation Universität München 1981
172. P.Kruck, persönliche Mitteilung
173. F.Effenberger, P.Fischer, W.W.Schöllner und W.D.Stohrer, Tetrahedron 34, 2409(1978)
174. K.A.Kovar und E.Breitmaier, Chem.Ber. 111, 1646(1978)
175. M.J.Strauss, Chem.Rev. 1970, 667

176. a) R.W.Bott, B.F.Dowden und C.Eaborn, J.Chem.Soc. 1965,4994
 b) C.G.Swain und E.C.Lupton, J.Am.Chem.Soc. 90,4328(1968)
177. M.Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Org.Chem. in Einzeldarstellungen, Bd.14, S.88, Springer-Verlag, Berlin u.a. 1973
178. R.Gompper und R.Sobotta, Angew.Chem. 90,808,810(1978), Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 17,760,762(1978)
179. H.Kobler und G.Simchen, Liebigs Ann.Chem. 12,1937(1978)
180. R.Merenyi in: Iminium Salts in Org.Chem., Part 1,Ed. H.Böhme und H.G.Viehe, Advances in Org.Chem, Ed. E.C.Taylor, Bd.9, S.23, John Wiley & Sons, New York u.a. 1976
181. E.Bacher, persönliche Mitteilung
182. Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Comm. 26,3051(1961)
183. J.Kucera und Z.Arnold, Collect.Czech.Chem.Comm. 32,1704(1967)
184. H.-U.Wagner, Dissertation Techn.Hochschule Stuttgart 1967
185. a) R.D.Geer und H.J.Byker, J.Org.Chem. 47,1662(1982)
 b) F.Benedetti, D.R.Marshall, C.J.M.Stirling und J.F.Leng, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1982,918
186. J.Meier, Diplomarbeit Universität München 1983
187. R.Weiss und H.Wolf, Chem.Ber. 113,1746(1980)
188. R.Weiss, M.Hertel und H.Wolf, Angew.Chem. 91,506(1979), Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 18,473(1979)
189. R.Weiss, H.Wolf, U.Schubert und T.Clark, J.Am.Chem.Soc. 103,6142(1981)
190. a) Z.Janousek und H.G.Viehe, Angew.Chem. 83,615(1971)
 b) H.G.Viehe, J.Janousek und M.Defrenne, Angew.Chem. 83,616(1971)
 c) Z.Janousek und H.G.Viehe, Angew.Chem. 85,90(1973)

191. G.Scheibe in: Optische Anregung organischer Systeme, S.109
Verlag Chemie, Weinheim 1966, und dort zitierte Literatur
192. D.Lach, Dissertation Universität München 1972, S.36
193. R.Mertz, Dissertation Universität München 1983
194. E.Oeser, Chem.Ber. 107,627(1974)
195. a) R.J.Pugmuir und D.M.Grant, J.Am.Chem.Soc. 90,5084(1972)
b) E.Breitmaier und W.Voelter, ¹³C-NMR-Spectroscopy, Verlag
Chemie, Weinheim 1974
196. H.Zimmermann und G.Scheibe, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.
physik.Chem. 60,566(1956)
197. G.Glass, persönliche Mitteilung
198. a) V.Boekelheide, P.H.Anderson und T.A.Hylton,
J.Am.Chem.Soc. 96,1558(1974)
b) T.Otsubo und S.Misumi, Bull.Chem.Soc.Jap.
46,3519,3831(1973)
199. S.Ito, Pure Appl.Chem. 54,957(1982)
200. a) S.Hünig und H.Berneth, Top.Curr.Chem. 92,3(1980)
und dort zitierte Literatur
b) S.Hünig und W.Schenk, Liebigs Ann.Chem. 1979,727,1523
c) C.L.Bird und A.T.Kuhn, Chem.Soc.Rev. 10,49(1981)
d) M.Horner, S.Hünig und H.-U.ReiBig, Liebigs Ann.Chem.
1983,69,642,658
e) K.Hesse, S.Hünig und H.Wenner, Liebigs Ann.Chem.
1982,2079
f) J.Moser und M.Grätzel, J.Am.Chem.Soc. 105,6547(1983)
201. E.Bartmann, Dissertation Universität München 1978
202. T.Fukunaga, J.Am.Chem.Soc. 98,610(1976)
203. B.Gerecht, G.Offermann und G.Seitz, Synth. 1982,726

204. a) E.M.Kosower, J.Am.Chem.Soc. 78,3493(1956)
b) T.Eicher und A.Hansen, Tetrahedron Lett. 1967,4321
c) T.Eicher und A.Löschner, Z.Naturf. 21,295(1966)
205. K.T.Kuo, J.Chin.Chem.Soc. 1978,131
206. H.L.Waal und Ch.v.d.Brink, Chem.Ber. 89,636(1956)
207. Z.Yoshida, H.Konishi, Y.Miura und H.Ogoshi, Tetrahedron Lett. 1977,4319
208. a) R.Breslow und J.T.Groves, J.Am.Chem.Soc. 92,984(1970)
b) G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc. 91,3667(1969)
209. Z.Yoshida, Top.Curr.Chem. 40,47(1973)
210. G.W.Fischer, J.prakt.Chem. 320,659(1978)
211. E.S.Scriven, Chem.Soc.Rev. 12,129(1983)
212. Z.Yoshida, Pure Appl.Chem. 54,1059(1982)
213. a) A.W.Krebs, Angew.Chem. 77,10(1965)
b) E.D.Bergmann und I.Agranat, J.Am.Chem.Soc. 86,387(1970)
c) R.Neidlein und E.Bernhard, Angew.Chem. 90,395(1978)
d) Z.Yoshida und Y.Tawara, Tetrahedron Lett. 1971,3603
214. s.Lit. 212, S.1070 ff
215. R.Breslow, Acc.Chem.Res. 6,393(1973) aber auch R.Breslow
Angew.Chem. 80,573(1968), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 7,565(1968)
216. D.Wendisch in: Houben-Weyl, Meth. der Org.Chem., Bd. 4/3,
S. 781,
217. a) R.Breslow und K.Balasubramanian, J.Am.Chem.Soc.
91,5158(1969)
b) R.Breslow und W.Chu, J.Am.Chem.Soc. 92,2165(1970)
c) dto. ibidem 95,411(1973)
d) S.Andrae, Dissertation Universität München 1975
218. K.A.Smith und A.Streitwieser Jr., J.Org.Chem. 48,2630(1983)

219. a) A.W.Krebs, Angew.Chem. 77,10(1965)
b) T.Eicher und J.L.Weber, Top.Curr.Chem. 1975,1
c) K.T.Potts und J.S.Baum, Chem.Rev. 74,189(1974)
d) J.C.Lown, Rec.Chem.Prog. 32,51(1971)
e) R.Breslow et al., J.Am.Chem.Soc. 87,1320(1965)
f) J.Ciabattini und G.A.Berchtold, J.Org.Chem. 31,1336(1966)
g) s.Lit. 216, S. 741 ff
220. M.L.Deem, Synth. 1982,701
221. R.Breslow und M.Mitchell in: Molecular Rearrangements, Ed.
P.Mayo, Bd.1, S.276, Interscience Publ., New York-London 1963
222. K.H.Büchel und H.Erdmann, Chem.Ber. 109,1638(1976)
223. a) W.Bunge in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-
Müller), 4.Aufl., Bd.I/2, S.765 ff, Thieme, Stuttgart 1975
b) Organikum, 14.Aufl., S.701 ff, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1975
224. P.W.Schenk, R.Steudel und G.Brauer in: Handbuch der Präpara-
tiven Anorganischen Chemie, Herausg. G.Brauer, 3.Aufl., S.50 ff,
Ferd.Enke Verlag, Stuttgart 1975

Lebenslauf

von Rolf Zentgraf

- 26.06.1953 Geburt in München als Sohn des kaufmännischen Angestellten Albrecht Zentgraf und seiner Frau Leonore, geb. Lange. Seit 10.11.1978 verheiratet mit Katharina Keul; 2 Kinder im Alter von 3 und 2 Jahren.
- 1959 Eintritt in die Volksschule an der Haimhauserstraße, München
- 1963 Übertritt in das Alte-Realgymnasium, München (jetzt Oskar-von-Miller-Gymnasium)
- 1969 Wechsel an das Privatgymnasium Dr. Merz, München
- 1970 Wechsel an das Wittelsbacher-Gymnasium, München
- 1973 Reifeprüfung am Wittelsbacher-Gymnasium, München
- WS 1973 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Göttingen
- SS 1974 Wechsel an die Ludwig-Maximilians-Universität, München
- 25.06.1976 Diplomchemiker-Vorprüfung
- 20.07.1978 Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung seitdem Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.R. Gompper
- 18.06.1979 Abgabe der Diplomarbeit, seitdem Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.R. Gompper

